

UNTERSUCHUNGEN AN MONTMORILLONITEN
MIT KATIONISCHEN MERCAPTANEN
[HS-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂R]⁺, METALL-MERCAPTID-
KOMPLEXEN {M[S-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂R]₂}²⁺
UND {M₄S₄[S-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂R]₄}²⁺ SOWIE
DISULFIDEN {[-S-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂R]₂}²⁺ IM
SCHICHTZWISCHENRAUM

Angelika Beck





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554816_0036

UNTERSUCHUNGEN AN MONTMORILLONITEN MIT KATIONISCHEN MERCAPTANEN

$[\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]^+$, METALL-MERCAPTID-KOMPLEXEN

$\{\text{M}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_2\}^{2+}$ UND $\{\text{M}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_4\}^{2+}$

SOWIE DISULFIDEN $\{[-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_2\}^{2+}$ IM

SCHICHTZWISCHENRAUM

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Angelika Beck
aus
Ingolstadt

München 1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. A. Weiß

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 07. 11. 1988

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1985 bis April 1988 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Die Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Professor Dr. Dr. h.c. Armin Weiß.

Meinem verehrten Doktorvater möchte ich für sein stetes Wohlwollen und seine freundliche Unterstützung herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Chem. Ch. Leyh für die Überlassung eines Programms zur Erstellung von Graphiken und für seine Hilfsbereitschaft bei der Anfertigung derselben.

Herrn Prof. Dr. G. Nagorsen danke ich für seine tatkräftige Unterstützung insbesondere bei der Instandsetzung des Apparates für die voltammetrischen Messungen sowie für seine stete Hilfsbereitschaft.

Ein Dank gebührt auch Frl. R. Kinzer und Herrn B. Ederer für ihre experimentelle Mitarbeit im Rahmen ihres Fortgeschrittenpraktikums.

Schließlich möchte ich mich bei allen meinen Kolleginnen und Kollegen für die stets freundliche Atmosphäre bedanken.

2.2 "Mercaptan"montmorillonite.....	101
2.3 Metall-Mercaptid-Smectit-Komplexe.....	102
2.3.1 Vergleich der auf unterschiedlichen Wegen synthetisierten Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe	102
2.3.2 Schichtaufweitung des Montmorillonits in Abhängigkeit vom Metallion der Metall-Mercaptid-Komplexe...	114
2.3.3 Schichtaufweitung des Smectits in Abhängigkeit von der Länge der n-Alkylreste R im Metall-Mercaptid-Dikation.....	116
2.3.3.1 Hg- und Pb-Mercaptid-Smectit-Komplexe.....	116
2.3.3.2 Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu- und Zn-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe.....	119
3.. Intercalationen.....	120
3.1 Intercalation "kleiner" Moleküle.....	120
3.1.1 Intercalationen in "Disulfid"-Montmorillonite und -Beidellite.....	120
3.1.2 Intercalationen in "Mercaptan"montmorillonite.....	124
3.1.3 Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Intercalationskomplexe mit Acetonitril, Propionamid, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Toluol, n-Alkanthiolen und Wasser	126
3.1.4 Wechselwirkung der Hg- und Pb-Mercaptid-Smectit-Komplexe mit H ₂ O.....	130
3.2 Intercalation von n-Alkanolen.....	133
3.2.1 Intercalationen in "Disulfid"-Montmorillonite, -Beidellite und "Mercaptan"montmorillonite.....	133
3.2.2 Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Alkanol-Komplexe...	137
3.2.3 Vergleich der Intercalation von n-Alkanolen in "Disulfid"-, "Mercaptan"- und Metall-Mercaptid-Montmorillonite.....	139
3.2.4 Montmorillonitderivate mit zusätzlich intercaliertem Kationsalz.....	140
3.3 Intercalation von n-Alkylnitrilen und Säureamiden in die Hg- und Pb-Mercaptid-Montmorillonite.....	142
3.4 Intercalationskomplexe der Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu- und Zn-Mercaptid-Montmorillonite mit n-Alkylnitrilen	159
3.4.1 Intercalationen bei RT.....	159
3.4.2 Intercalationen in Abhängigkeit von der Temperatur	164

3.5 Vergleich des Intercalationsverhaltens der Zn- und Hg-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe.....	168
4. Tetra(mercapto-sulfido-metall)Montmorillonite.....	170
4.1 Versuche zur Einführung von "anorganischem" Schwefel in Metall-Mercaptid-Montmorillonite (IX).....	170
4.2 Kationische Tetra(mercapto-sulfido-metall)Cluster in Natriummontmorillonit.....	172
4.3 Absorptionsspektren von Tetra(mercapto-sulfido-metall)Montmorillonit-Clustern.....	173
4.3.1 Tetra(mercapto-sulfido-eisen)Montmorillonit-Cluster.....	173
4.3.2 Tetra(mercapto-sulfido-metall)Montmorillonit-Cluster mit Mangan bzw. Kobalt bzw. Vanadin.....	175
4.4 Vergleich der Tetra(mercapto-sulfido-metall)Montmorillonit-Cluster mit Eisen-, Mangan-, Kobalt- bzw. Vanadinionen.....	178
4.4.1 Trockene Tetra(mercapto-sulfido-metall)Montmorillonit-Cluster.....	178
4.4.2 Verhalten gegenüber H ₂ O.....	180
4.4.3 Intercalationsverhalten.....	183
4.5 Redoxverhalten der Tetra(mercapto-sulfido-metall)Montmorillonite.....	188
4.5.1 Cyclovoltammetrie.....	189
4.5.2 Galvanostatik.....	199
E. Materialien und Methoden.....	205
1. Materialien.....	205
1.1 Aus dem Handel bezogene Verbindungen.....	205
1.2 Verwendete Geräte.....	205
2. Methoden.....	206
2.1 Oxidation von 2-Dimethylamino-ethanthiolhydrochlorid zu Bis[2(dimethylamino)ethyl]disulfid (II).....	206
2.2 Umsetzung von (II) mit n-Alkylbromiden zu Bis[2(alkyldimethyl-ammoniumbromid)ethyl]disulfiden (III)....	207
2.3 Synthese von 1-Docosylbromid.....	209

	Seite
2.4 Elektrolytische Reduktion der Bis[2(alkyldimethylammoniumhalogenid)ethyl]disulfide (III) zu den korrespondierenden 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammoniumhalogeniden (IV).....	210
2.5 Umsetzung der 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammoniumhalogenide (IV) mit Metall(II)acetaten.....	212
2.6 Synthese von Tetra(mercapto-sulfido-metall)Clustern	221
2.6.1 Synthese von $\{Fe_4 S_4 [S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 R]_4\}^{2+}$	221
2.6.2 Synthese von $\{Fe_4 S_4 [S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 R]_4\}^{2+} (Br^-)_2 \cdot 2 Et_4 NBr$	222
2.6.3 Synthese von $\{M_4 S_4 [S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 R]_4\}^{2+}$	223
2.6.4 $\{M_4 S_4 [S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 R]_4\}^{2+} (X^-)_2$ frei von NaX....	227
2.7 Kationeneintauschreaktionen in Natriummontmorillonit (Wyoming) und Beidellit (Unterrupsroth).....	227
2.7.1 Reinigung von Natriummontmorillonit.....	227
2.7.2 Charakteristische Kenndaten von Montmorillonit (Wyoming) und Beidellit (Unterrupsroth).....	228
2.7.3 Präparative Kationeneintauschreaktionen.....	229
2.7.3.1 Bis[2(alkyldimethylammonium)ethyl]disulfid-dikationen und 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammoniumionen.....	229
2.7.3.2 Aufbau von Metall-Mercaptid-Komplexen (V) im Schichtzwischenraum von Montmorillonit.....	230
2.7.3.3 Einführung von Metall-Mercaptid-Dikationen.....	231
2.7.3.4 Einführung von Tetra(mercapto-sulfido-metall)Dikationen in Na-Montmorillonit.....	231
3. Umsetzung von Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexen (IX) mit Natriumsulfid bzw. Natriumhydrogensulfid	232
4. Herstellung von Tonfolien für Absorptionsspektren nach Meyer (1987).....	232
F. Anhang	233
G. Literaturübersicht	273

A. Inhaltsübersicht

In der vorliegenden Arbeit sollten kationische Metall-Mercaptid-Komplexe hergestellt und über Kationenaustauschreaktionen in den Schichtzwischenraum von Smectiten (Montmorillonit und Beidellit) eingeführt oder direkt im Schichtzwischenraum erzeugt werden. Zum Vergleich wurden auch Smectite mit 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammoniumionen und Bis[2(alkyldimethyl-ammonium)ethyl]disulfid-dikationen als Zwischenschichtkationen hergestellt. Die erhaltenen Verbindungen sollten über ihre Schichtabstände, analytisch und über ihre Intercalationseigenschaften charakterisiert werden. Darüber hinaus sollten kationische Metall-Mercaptid-Schwefel-Cluster synthetisiert, in Montmorillonit eingeführt und insbesondere ihr Redoxverhalten untersucht werden.

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

I. Kationische Metall-Mercaptid-Komplexe in Smectiten

1. Kationische Metall-Mercaptid-Komplexe

$\{[M(S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R)_2]^{2+}(X^-)_2\}$ wurden aus 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammonium-halogeniden und Übergangsmetall(II)acetaten im Verhältnis 2:1 unter anaeroben Bedingungen hergestellt.

(M^{2+} = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb; R = $-CH_3$, $n-C_6H_{17}$, $n-C_{10}H_{21}$, $n-C_{12}H_{25}$, $n-C_{14}H_{29}$, $n-C_{16}H_{33}$, $n-C_{18}H_{37}$, $n-C_{20}H_{41}$.)

Die 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammonium-halogenide

$[HS-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]^+(X^-)$ (IV) wurden aus 2-Dimethylaminoethanthiol-hydrochlorid $[HS-CH_2-CH_2-NH(CH_3)_2]^+Cl^-$ in einer dreistufigen Synthese hergestellt. Um die Alkylierung der Mercapto-Gruppe zu vermeiden, wurde das Mercaptan vor der Quaternierung der Aminogruppe zum Disulfid oxidiert. Die Bis[2(dimethylamino)ethyl]disulfide $[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2]_2$ wurden mit n-Alkylbromiden in die Bis[2(alkyldimethyl-ammoniumhalogenid)ethyl]disulfide $\{[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+}(X^-)_2$ (III) überführt und (III) anschließend zu den korrespondierenden Mercaptanen (IV) elektrochemisch reduziert.

2. Die Bedingungen für quantitativen Kationeneintausch wurden aus Kationeneintauschisothermen abgeleitet. Der Kationeneintausch mit den "Disulfid"dikationen (III) und "Mercaptan"kationen (IV) hatte nach spätestens 32 h den Endwert erreicht. Die Kationeneintauschisothermen sind relativ steil und haben annähernd die Form einer Langmuir-Isotherme.

3. Da Mercaptane durch Luftsauerstoff allmählich zu den korrespondierenden Disulfiden oxidiert werden, wurden zum Vergleich auch Bis[2(alkyldimethyl-ammonium)ethyl]disulfidionen (III) in Natriummontmorillonit (Wyoming) eingeführt und die Intercalation polarer Neutralkomplexe in diese Montmorillonite untersucht. Die Schichtabstände dieser bei 65°C im Hochvakuum getrockneten "Disulfid"montmorillonite und ihrer Intercalationskomplexe mit n-Alkanolen und anderen polaren Molekülen wie Acetonitril, Toluol und DMSO wurden mit jenen der korrespondierenden 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammonium-montmorillonite verglichen. Bei kurzen n-Alkylresten R im Kation sind die Unterschiede der Schichtabstände relativ klein; bei längeren n-Alkylresten treten jedoch deutliche Unterschiede auf.

Die 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammonium-ionen im Montmorillonit liegen weitgehend oder sogar ausschließlich als solche vor; eine Oxidation zu den korrespondierenden Disulfiden konnte verhindert werden.

4. Um den Einfluß der Schichtladung festzustellen, wurden die "Disulfid"dikationen (III) auch in Beidellit (Unterruppsroth) unter denselben Bedingungen durch quantitativen Kationeneintausch eingeführt und die Intercalation insbesondere von n-Alkanolen in diese Beidellite untersucht. Die gegenüber Montmorillonit um $0,11 \text{ e}^- / [(\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10}]$ höhere Schichtladung macht sich bei den n-Alkylresten $R \leq n\text{-C}_{14}\text{H}_3$ im "Disulfid"dikation (III) durch wesentlich größere Schichtabstände der bei 65°C im Hochvakuum getrockneten Proben bemerkbar. Aufgrund der höheren Schichtladung und der damit verbundenen höheren Kationeneintauschkapazität steht den "Disulfid"dikationen (III) in Beidellit eine kleinere Äquivalentfläche zur Verfügung als in Montmorillonit, so daß sich selbst Kationen mit n-Octylketten nicht in einer Monoschicht flach (d.h. nicht überlappend) nebeneinander legen

können, sondern sich zu Doppelschichten übereinanderschieben müssen. Bei n -Alkylketten $\geq n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ treten "paraffinartige" Strukturen auf. Auch die Intercalationskomplexe der "Disulfid"beidellite unterscheiden sich teilweise erheblich von den korrespondierenden Montmorillonit-Komplexen. Weder bei diesen Montmorillonit- noch bei den Beidellit-Alkanol-Komplexen existiert ein einfacher Zusammenhang zwischen der Länge der n -Alkylkette im n -Alkanol und dem Schichtabstand.

5. Die Kationeneintauschisothermen der Metall-Mercaptid-Dikationen zeigen einen S-förmigen Verlauf. Dieser könnte mit kooperativen Gleichgewichten zusammenhängen.

6. Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe mit Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd, Hg und Pb wurden auf zwei völlig verschiedenen Wegen hergestellt:

a) Durch quantitativen Austausch der Na^+ -Ionen im Schichtzwischenraum des Na-Montmorillonits gegen die Metall-Mercaptid-Dikationen.

b) α) Quantitativer Austausch der Natriumionen gegen die 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammonium-ionen (IV).

β) Reaktion der Mercaptogruppen der Ionen (IV) mit Metall(II)acetaten zu Metall-Mercaptid-Komplexen im Schichtzwischenraum des Montmorillonits. Je zwei Mercaptogruppen reagieren dabei mit einem Metall(II)ion.

Die auf diesen beiden unterschiedlichen Wegen hergestellten Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe weisen gleiche Farben, Absorptionsspektren, N- und S-Gehalte und innerhalb der experimentellen Fehlergrenze identische Schichtabstände auf.

7. Die Kobalt-Mercaptide zeigen in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedliche Farben und auch die Intercalation dieser Lösungsmittel in Kobalt-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe führt zu entsprechenden Farbänderungen. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß die Lösungsmittelmoleküle im Schichtzwischenraum zumindest teilweise über ihre polare Gruppe direkt mit den Kobaltionen in Wechselwirkung treten. Absorptionsspektren der Kobalt-Mercaptide in Methanol legen die Annahme nahe, daß hier die Ko-

balt(II)ionen oktaedrisch koordiniert sind, in DMSO, Toluol, Acetonitril und Chloroform dagegen tetraedrisch.

Ein Vergleich der Absorptionsspektren der Nickel-Mercaptide in Lösung mit den korrespondierenden Nickel-Mercaptid-Montmorillonit-Intercalationskomplexen zeigt, daß die Koordination der Nickelionen in beiden Fällen dieselbe sein sollte; die Nickelionen sind wahrscheinlich planar von vier Liganden umgeben.

Sowohl die Absorptionsspektren der Kobalt- als auch der Ni-Mercaptid-Montmorillonit-Intercalationskomplexe zeigen die Absorptionsbanden im selben Bereich wie die korrespondierenden freien Metall-Mercaptide in Lösung; die Form der Absorptionsbanden ist jedoch sehr unterschiedlich.

Im Gegensatz dazu weisen die Eisen- und Kupferionen in den Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Intercalationskomplexen eine völlig andere Koordination auf als in den freien Metall-Mercaptiden in Lösung. Die Absorption der Montmorillonit-Komplexe ist deutlich in den längerwelligen Bereich verschoben. Sowohl die Eisen- als auch die Kupfer(II)ionen sind in den Montmorillonit-Intercalationskomplexen oktaedrisch koordiniert. Zumindest einer der sechs Liganden sollte ein Sauerstoffatom der Silicatschicht sein. In Lösung sind die Kupfer(II)ionen der Kupfer-Mercaptide vermutlich planar und die Eisen(II)ionen tetraedrisch von vier Liganden umgeben.

8. Die Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe lassen sich nach dem Metallion in zwei Gruppen einteilen:

- a) Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Zink- und Cadmium-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe
- b) Quecksilber- und Blei-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe.

Innerhalb der Gruppen stimmen die Schichtabstände sowohl der getrockneten Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe als auch ihrer Einlagerungsverbindungen gut überein, d.h. die Schichtabstände sind unabhängig vom Metallion.

9. Die Länge der n-Alkylreste R im Kation des Metall-Mercaptid-Smectit-Komplexes bestimmt die Schichtaufweitung. Kurze n-Alkylreste ($R \leq n\text{-Octyl-}$) führen nur zur Ausbildung einer Monoschicht mit flach liegenden n-Alkylresten. Längere n-Alkylreste schieben sich teilweise übereinander, so daß Doppelschichten entstehen.

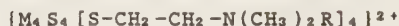
n-Hexadecylketten sind allerdings so lang, daß sie selbst in einer Pseudodreifachschicht nicht mehr untergebracht werden können. Sie richten sich senkrecht zur Silicatschicht auf. Dasselbe gilt für n-Octadecylketten.

10. Die Intercalation von n-Alkylnitrilen und Säureamiden in die Hg- und Pb-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe wurde eingehend untersucht und eine lineare Beziehung $d(x) = a \cdot x + b$ für die Zunahme des Schichtabstandes d bei Verlängerung der n-Alkylkette des Nitrils $n-C_xH_{2x+1}CN$ bzw. Säureamids $n-C_xH_{2x+1}CONH_2$ um eine Methylengruppe mit einem in allen Fällen guten r^2 -Wert (r^2 = Produkt der Regressionskoeffizienten) von 0,991 bis 0,999 gefunden, unabhängig von der Länge des n-Alkylrestes R im Metall-Mercaptid-Dikation. a , das ist die Zunahme des Schichtabstandes bei Verlängerung der n-Alkylkette um ein C-Atom (x), liegt zwischen $1,1 \cdot 10^2$ und $1,3 \cdot 10^2$ pm, d.h. die Alkylketten stehen senkrecht oder zumindest sehr steil zur Silicatschicht. b , das ist der Teil des Schichtabstandes, der nicht von der n-Alkylkette des Intercalats herrührt, ist bei den Nitrilen deutlich größer als bei den Säureamiden. Der Anstieg wäre auch mit Bilayerschichten und unter $\approx 30^\circ$ geneigten Alkylketten vereinbar.

11. Die Intercalation von n-Alkylnitrilen und Säureamiden in die Hg- und Pb-Mercaptid-Beidellit-Komplexe führt zu analogen Ergebnissen. Die b -Werte in den Geradengleichungen sind allerdings etwas größer als bei den korrespondierenden Montmorillonit-Intercalationskomplexen, was auf der höheren Schichtladung und Kationeneintauschkapazität des Beidellits beruhen könnte.

12. Auch die Intercalation von n-Alkylnitrilen $n-C_xH_{2x+1}CN$ mit $x = 7, 9, 11, 13, 15$ und 17 in die Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Zink- und Cadmiumkomplexe mit $R \geq n$ -Octyl- führt zu einer linearen Zunahme des Schichtabstandes bei Verlängerung der n-Alkylkette im Nitril um ein C-Atom. Der Wert von durchschnittlich $127,5$ pm entspricht dem für senkrecht stehende n-Alkylketten in all-anti-Konformation von $126,5$ pm relativ gut. Bei kürzerkettigen n-Alkylnitrilen wird dagegen kein einfacher Zusammenhang beobachtet.

II. Tetra(mercapto-sulfido-metall)Cluster



1. Kationische Tetra(mercapto-sulfido-metall)Cluster analog zu den anionischen, von Averill et al. (1973) hergestellten Tetra(mercapto-sulfido-eisen)Clustern wurden synthetisiert und über eine Kationeneintauschreaktion in Natriummontmorillonit eingeführt. Die Kationeneintauschisothermen mit diesen $\{Fe_4 S_4 [S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 R]_4\}^{2+}$ -Clustern weisen zwei Wendepunkte auf; sie zeigen, daß ein Fe-Clusterdikation zwei Natriumionen im Schichtzwischenraum des Natriummontmorillonits ersetzt. Der Eintausch verläuft langsam und ist erst nach drei Tagen beendet. Enthalten die Cluster an Stelle von Eisen Mangan, Kobalt oder Vanadin, so sind nur die n-Hexadecylderivate mit den Eisenverbindungen vergleichbar. Mit kürzeren Alkylresten stehen die Ergebnisse besser mit vierfach positiv geladenen Clustern in Einklang.

2. Sowohl die freien Cluster in wäßriger Lösung als auch die Cluster im Schichtzwischenraum des Montmorillonits können durch Dithionitlösung reduziert werden. Die Absorptionsbanden der reduzierten Eisen- und Kobalt-Montmorillonit-Cluster liegen im kürzerwelligen Bereich. Bei den Mangan- und Vanadin-Montmorillonit-Clustern führt die Reduktion dagegen zur Verschiebung der Absorptionsbanden nach längeren Wellenlängen.

3. Die Tetra(mercapto-sulfido-metall)Cluster können sowohl in Lösung als auch in Montmorillonit wieder reoxidiert werden. Die Reversibilität dieser Reduktionen wurde durch cyclovoltammetrische Untersuchungen gezeigt. Daß die Reduktionsreaktion quantitativ abläuft und nicht nur an der Oberfläche, wurde durch galvanostatische Reduktion bewiesen.

4. Die Cluster mit Mangan bzw. Eisen zeigen sowohl in Lösung als auch im Schichtzwischenraum von Montmorillonit nur einen Elektronenübergang, der mit großer Wahrscheinlichkeit der Reduktion der $\{M_2^{3+} M_2^{2+} S_4 [S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 C_{16} H_{33}]_4\}^{2+}$ Cluster zu $\{M^{3+} M_3^{2+} S_4 [S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 C_{16} H_{33}]_4\}^{+}$ Clustern entspricht. Diese

Reduktion erfolgt bei den im Schichtzwischenraum von Montmorillonit befindlichen Clustern bei negativerem Potential als bei jenen in Lösung. Der Grund dafür ist vermutlich die unterschiedliche Bindungslänge der M-S-Thiolat-Bindungen in den freien Clustern und in den in Montmorillonit befindlichen.

Bei den Clustern mit Kobalt und Vanadin werden sowohl in Lösung als auch in Montmorillonit zwei Elektronenübergänge beobachtet. Die Reduktionen der Cluster in Montmorillonit erfolgen wiederum bei negativeren Potentialen als in Lösung. Der erste Elektronenübergang entspricht vermutlich der Reduktion der Cluster zu $\{M^3 \cdot M_3^{2+} S_4 [S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 R]_4\}^+$, der zweite der Reduktion zu neutralen $\{M_4^{2+} S_4 [S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 R]_4\}$ Clustern. Zum Ladungsausgleich sollten H^+ -Ionen aus der Pufferlösung in die Schichtzwischenräume des Montmorillonits wandern. In der Arbeit werden auch andere Deutungsmöglichkeiten diskutiert.

5. Zwischen der Länge des n-Alkylrestes R im eingetauschten Clusterkation und dem Schichtabstand besteht kein einfacher Zusammenhang.

Das Intercalationsvermögen ist im Vergleich zu den meisten anderen in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen sehr beschränkt.

B. Problemstellung

Seit Jahrzehnten wird Ton und Tonmineralen aus verschiedenen Gründen großes Interesse entgegengebracht. So werden die Eigenschaften der Böden maßgeblich vom Anteil und von der Art der Tonminerale bestimmt, die Ionen austauschfähig binden und damit wichtige Düngesalze speichern und ein rasches Auswaschen verhindern können oder als Filter wirken und das Grundwasser reinhalten solange die Kapazität nicht erschöpft ist. Tonminerale werden in den verschiedensten Industriezweigen verwendet: Kaoline in der Papier- sowie in der keramischen Industrie, Bentonite in der Bohr-, Bau- und Gießereiindustrie ebenso wie in der Mineralöl- oder der Lebensmittelindustrie, um nur einige zu nennen. Hierbei macht man sich die verschiedensten Eigenschaften zunutze: kolloidchemische und rheologische, die Wirksamkeit als Katalysator, als Adsorptionsmittel und vieles mehr.

Diese Eigenschaften sind nicht zuletzt eine Folge der außerordentlich großen Vielfalt dieser Schichtsilicate, was ihre chemische Zusammensetzung, Struktur, Oberflächenbeschaffenheit, Teilchenmorphologie- und -größe, Schichtladung, Ladungsverteilung und dergleichen mehr betrifft.

Besonders wichtig sind die glimmerartigen Schichtsilicate. Sie gehören zu den sog. Dreischichtmineralen. Charakteristisch für die meisten Dreischichtminerale ist das Vermögen, die zwischen den negativ geladenen Silicatschichten liegenden Kationen gegen andere anorganische und organische Kationen auszutauschen, und die Fähigkeit zur innerkristallinen Quellung (Hofmann, U., 1933). Diese quellungsfähigen glimmerartigen Schichtsilicate werden auch als Smectite bezeichnet.

Auf dem Gebiet der Tonmineralchemie lag in den letzten Jahren einer der Forschungsschwerpunkte in der Untersuchung von katalytischen Wirkungen, welche durch die Art der austauschfähigen Kationen oder durch diversen Abbau des Gitters verändert werden können.

Besondere Aufmerksamkeit haben in diesem Zusammenhang die sog. "Pillared Clays" gefunden. Bei ihnen werden an Stelle der klei-

nen austauschfähigen Kationen große polynukleare mehrwertige Metallkomplexe eingeführt. Beim Entwässern wirken diese großen starren Ionen wie Säulen, welche die Silicatschichten auseinanderpreizen. Der Schichtabstand kann sich nicht mehr verringern, so daß offene, von außen gut zugängliche Hohlräume entstehen. In einer gewissen Weise kann man hier einen Übergang zu den Gerüststrukturen der Zeolithe mit offenen Kanälen und über diese zugänglichen Hohlräumen sehen.

Tonminerale werden in vielfacher Hinsicht in Zusammenhang mit der Entstehung des Lebens gebracht. Ein interessanter Aspekt liegt hier in der Frage, ob sie auch definierte und variable Redoxkatalysatoren bilden können, die als Vorläufermodelle für die einfachsten und ältesten biologischen Redoxsysteme dienen könnten.

Die Wirkung als Oxidationskatalysator ist speziell für Montmorillonite seit langem bekannt; sie wird auch technisch etwa in Kopierpapieren ausgenützt. Dabei befinden sich auf der Unterseite des Papiers in der Regel mikroverkapselte Leukobasen ("Geberseite"). Auf der Oberseite des nächsten Blattes ("Nehmerseite") ist ein Montmorillonit aufgebracht, der in Gegenwart von Luftsauerstoff die Oxidation der Leukobase zur Farbbase katalysiert. Beim Schreiben werden Mikrokapseln aufgebrochen. Die Leukobase kommt auf die Oberseite der montmorillonitbelegten Unterlage. Durch die katalytische Oxidation entsteht der Farbstoff in der Verteilung des gewünschten Schriftbildes.

Die Ferredoxine gehören zu den Eisen-Schwefel-Proteinen und werden in allen Organismen gefunden. Sie sind in "primitiven" anaeroben Bakterien, in Pflanzen und Tieren an der Aufnahme, Übertragung und Speicherung von Energie beteiligt. Sie katalysieren so unterschiedliche Reaktionen wie Hydroxylierungen, die photosynthetische Nicotinamid-Nucleotid-Reduktion, die Synthese von α -Ketosäuren (reduktive CO_2 -Fixierung) usw.

Das ubiquitäre Vorkommen der Eisen-Schwefel-Proteine in lebenden Organismen führte zu der Hypothese, daß sie sich bereits in ei-

ner sehr frühen Phase der Evolution des Lebens gebildet haben, und vom Strukturprinzip her von einfachsten Lebensformen bis zu hochkomplizierten nur mehr geringfügig weiterentwickelt wurden. An Stelle von Eisen können auch andere Metalle das aktive Metall-Schwefel-Zentrum bilden.

Die Metall-Schwefel-Proteine verdanken ihren Namen der Tatsache, daß sie in ihren aktiven Zentren Metallatome enthalten, die über Schwefelatome von Cysteinresten an die Proteinkette koordiniert sind. Sie enthalten im allgemeinen genauso viele anorganische Schwefelatome wie Metallatome; beide sind miteinander kovalent zu Metall-Schwefel-Clustern verbunden (Hall et al., 1977). Das weitaus häufigste Metall ist Eisen. Deshalb spricht man oft vereinfacht von Eisen-Schwefel-Proteinen oder Ferredoxinen.

Ferredoxine haben ein niedriges Molekulargewicht und ein Redoxpotential (-420 mV), das in der Nähe des Potentials der Normalwasserstoffelektrode bei $\text{pH} = 7$ liegt. Sie wirken als Elektrocarrrier zwischen Enzymsystemen, doch haben sie keine eigene Enzymaktivität. Sie lassen sich nach der Zahl der Eisenatome einteilen in Zwei-Eisen-Ferredoxine, Vier-Eisen-Ferredoxine und Acht-Eisen-Ferredoxine. Die Zwei-Eisen-Ferredoxine sollen entwicklungsgeschichtlich die ältesten, die Acht-Eisen-Ferredoxine die jüngsten sein.

Das lösliche Ferredoxin, das man in allen photosynthetisierenden Geweben aller Pflanzen und Algen findet, gehört zu den Zwei-Eisen-Ferredoxinen. In den Photosyntheselamellen der sauerstoffproduzierenden Organismen wirken sie als Elektronenübertragungskatalysatoren bei zwei energieliefernden Reaktionen, nämlich der nichtzyklischen und der zyklischen Photophosphorylierung (Hall et al., 1977).

Vier-Eisen-Ferredoxine wurden vor allem aus Bakterien isoliert. Das aktive Zentrum dieser Ferredoxine enthält ein einzelnes $4\text{Fe}-4\text{S}$ -Cluster, wobei die Eisenatome an vier Cysteinreste gebunden sind (Hall et al., 1977).

Acht-Eisen-Ferredoxine wurden hauptsächlich aus Gärungs- und Photosynthese-Bakterien isoliert. Das Molekül enthält zwei identische $4\text{Fe}-4\text{S}$ -Cluster, von denen jeder einen Würfel bildet und mit vier Cysteinresten der Proteinkette kovalent verknüpft ist. Jeder $4\text{Fe}-4\text{S}$ -Cluster kann ein Elektron übertragen.

Tonminerale können abiotisch entstandene organische Substanzen in den Zwischenschichtraum einlagern und auch durch Adsorption an der äußeren Oberfläche stark anreichern. So könnten sie günstige Bedingungen für eine "zufällige" Lebensentstehung geschaffen haben. Durch Intercalation oder Kationenaustausch könnten auch SH-haltige Komponenten in den Schichtzwischenraum gelangen. Die Mercapto-Gruppe könnte dann im Schichtzwischenraum Metall-Schwefel-Komplexe (Mercaptide) bilden. Wenn die SH-Gruppe in einem Kation gebunden ist, müßte die Ladungsdichteverteilung der Silicatschichten die Metall-Schwefel-Abstände beeinflussen. Damit könnten ähnliche sterische Voraussetzungen geschaffen werden wie in den Metall-Schwefel-Wechselwirkungen von Cystein, das in Peptidketten fixiert ist.

Man kann daher fragen, ob zusammen mit Cysteammonium- oder ähnlichen Mercaptankationen im Zwischenschichtraum von Schichtsilicaten wie Montmorillonit ferredoxinanaloge Metall-Schwefel-Komplexe entstehen können.

In der vorliegenden Arbeit sollten unter Ausnutzung der Kationenaustauscheigenschaften des Montmorillonits zunächst Mercaptan-Kationen eingeführt und deren Überführung in Übergangsmetall-Mercaptide im Schichtzwischenraum untersucht werden. Zum Vergleich sollten solche Metall-Mercaptide und kationische Metall-Mercaptid-Schwefel-Komplexe in den Schichtzwischenraum eingeführt und die entstehenden Verbindungen näher charakterisiert werden. Fernziel der Untersuchungen ist, nach ausreichender Grundlagenkenntnis zu prüfen, ob hier ferredoxinähnliche Systeme gewonnen werden können.

C. Verwendete Verbindungen und Methoden

1. Das Modellsystem: Glimmerartige, zum Kationenaustausch befähigte Schichtsilicate

1.1 Struktur und Charakterisierung glimmerartiger Schichtsilicate

Glimmerartige Schichtsilicate wie Montmorillonit und Beidellit sind Dreischichtminerale, d.h. je einer zentralen Schicht aus kantenverknüpften $M(OH)_2$ bzw. $M(OH)_3$ Oktaedern (Oktaeder-schicht) ist beidseitig eine Tetraederschicht aus eckenverknüpften $Si_2O_5(OH)_2$ -Einheiten ankondensiert.

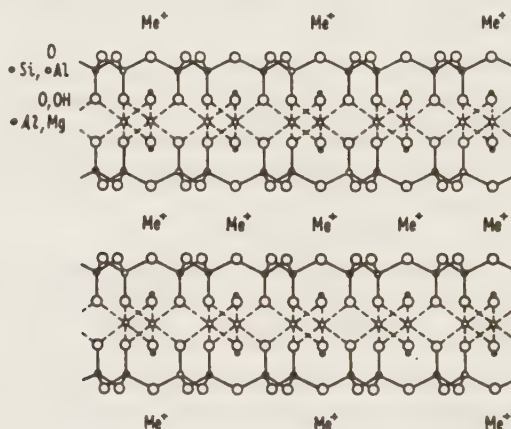
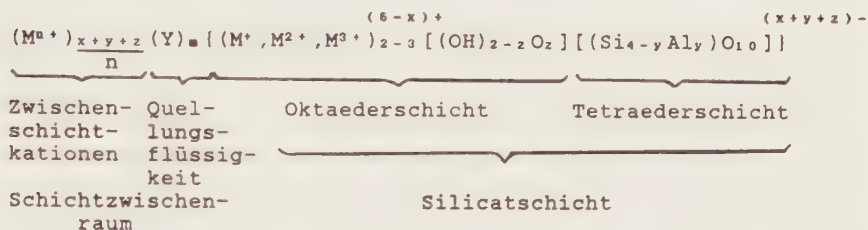


Abb. 1: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von glimmerartigen Schichtsilicaten (Weiß A., 1958)

Die große Vielfalt dieser Schichtsilicate beruht darauf, daß einerseits in den Oktaederschichten Al^{3+} -Ionen oder Mg^{2+} -Ionen sitzen können oder andererseits in den Tetraederschichten Si^{4+} -Ionen diadoch gegen Al^{3+} -Ionen ersetzt sein können, wodurch an den Basisflächen der Tetraederschichten eine negative Überschußladung herrscht, die von Zwischenschichtkationen kompensiert wird. Diese Zwischenschichtkationen sind in natürlichen Schichtsilicaten Alkali-, Erdalkali- und gelegentlich auch Übergangsmetallionen. In der Regel liegen diese Zwischenschichtkationen hydratisiert vor.

Für den Aufbau glimmerartiger Schichtsilicate gilt folgende allgemeine Formel:



Man spricht von montmorillonitischer Ladungsverteilung, wenn Ionen in der Oktaederschicht diadoch ersetzt sind ($x \gg y$); die erzeugte Ladung ist mehr oder weniger über die ganze Schicht verteilt. Sind dagegen Siliciumionen in der Tetraederschicht ($x \ll y$) gegen Aluminiumionen ersetzt, liegen stärker lokalisierte Ladungszentren vor; man spricht von beidellitischer Ladungsverteilung. Die negative Überschußladung der Silicatschichten muß durch Kationen im Schichtzwischenraum kompensiert werden. Durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den negativ geladenen Schichten und den Zwischenschichtkationen werden die Silicatschichten zusammengehalten.

Das chemische und kolloidchemische Verhalten hängt vor allem von der Schichtladung ($x+y+z$), dem Verhältnis $x:y$ und der Wertigkeit n der Zwischenschichtkationen ab. Die Stabilität gegen Säuren und Laugen wird im wesentlichen von der Art der oktaedrischen Kationen bestimmt (Weiß, A., 1958; Weiß, A., 1966; Dischinger, G., 1983).

Den größten Einfluß auf das chemische Verhalten glimmerartiger Schichtsilicate übt die Schichtladung aus. Montmorillonite und Beidellite weisen eine Schichtladung $x+y$ je $(Si,Al)_4O_{10}$ Einheit von $x+y = 0,25-0,55$ auf; bei Montmorilloniten ist $x \gg y$, bei Beidelliten ist $y \gg x$. Vermiculite ($y \gg x$) weisen eine Schichtladung von $0,56-0,75$ auf.

Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den negativ geladenen Silicatschichten und den Zwischenschichtkationen steigt

mit zunehmender Schichtladung. Bei hoher Schichtladung reicht daher die Hydratations- bzw. Solvatationsenthalpie der Kationen nicht mehr aus, um den Schichtabstand zu vergrößern. Montmorillonite und Beidellite sind niedrig geladene Schichtsilicate und quellen mit allen Kationen. Vermiculite gehören zu den Schichtsilicaten mit mittlerer Schichtladung; sie sind nicht mehr mit allen Kationen (z. B. K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+) quellungsfähig.

Zur Charakterisierung glimmerartiger Schichtsilicate werden im allgemeinen die Schichtladung, die Äquivalentfläche und das Kationenaustauschvermögen herangezogen.

Die Schichtladung f ist definiert als die Anzahl der Ladungen f = $x+y+z$ je Formeleinheit $(Si,Al)_4O_{10}$.

Die Äquivalentfläche A_e ist die Fläche, die jedem einwertigen Zwischenschichtkation im Schichtzwischenraum zur Verfügung steht. Dabei wird davon ausgegangen, daß die Kationen eine monomolekulare Schicht bilden. Bei einer Anordnung in Doppelschichten stehen jedem Zwischenschichtkation $2 \cdot A_e$ zur Verfügung. A_e wird aus den Gitterkonstanten a_0 und b_0 der Elementarzelle und der Kationendichte bestimmt: $A_e = a_0 \cdot b_0 / 2 \cdot f$

Das Kationenaustauschvermögen CEC sagt aus, wieviele Zwischenschichtkationen gegen andere (anorganische oder organische) Kationen ausgetauscht werden können. Das Kationenaustauschvermögen wird in der Regel auf 100 g Silicat bezogen und in Milliäquivalenten/100 g angegeben (Weiß, A., 1963; Rinecker, E., 1982).

1.2 Organische Derivate glimmerartiger Schichtsilicate

Die quellungsfähigen Silicatschichten kann man als zweidimensional unendliche Makro-Anionen auffassen, welche über die dazwischenliegenden Kationen elektrostatisch zusammengehalten werden. An Stelle der anorganischen Kationen lassen sich organische Kationen wie Ammonium-, Phosphonium-, Oxonium- oder Sulphonium-Ionen einführen.

Die n-Alkylketten der n-Alkylammonium-Ionen können auf verschiedene Art und Weise im Schichtzwischenraum angeordnet sein. Ihre

Orientierung hängt von der Länge der n-Alkylketten und von der Schichtladung ab.

Befinden sich an Stelle der anorganischen Kationen organische Kationen mit langen n-Alkylresten im Schichtzwischenraum der Smectite, weist der Schichtzwischenraum organophilen Charakter auf. Solche Smectite sind in der Lage, neutrale polare Moleküle wie n-Alkanole, n-Alkylamine, Nitrile, Säureamide, Carbonsäure-ester usw. zu intercalieren. Je nach Anordnung und Raumausfüllung durch die organischen Kationen verändert sich der Schichtabstand mehr oder weniger durch die Intercalation. Natürlich hängt es auch davon ab, wie voluminös die Intercalatmoleküle sind, und wie sie sich im Schichtzwischenraum orientieren.

Mit unsymmetrisch substituierten quartären Alkylammoniumionen verläuft der Austausch der Natriumionen in Natriumsmectiten besonders glatt. Die Abbildung 2 zeigt in 2 a bis 2 e die Anordnung der Alkylammoniumionen im Schichtzwischenraum in Abhängigkeit von der Ladungsdichte. Abbildung 2 f gibt schematisch die Anordnung nach der Intercalation eines n-Alkanols in das n-Alkylammonium-Schichtsilicat wieder, wobei die Alkylketten in beiden Fällen gleiche Länge haben. Es bildet sich eine Bilayer-Struktur mit senkrecht stehenden Alkylketten aus, die weitgehend unabhängig von der Schichtladung ist. Nur das Verhältnis von n-Alkylammoniumionen zu n-Alkanolmolekülen ist je nach Schichtladung unterschiedlich.

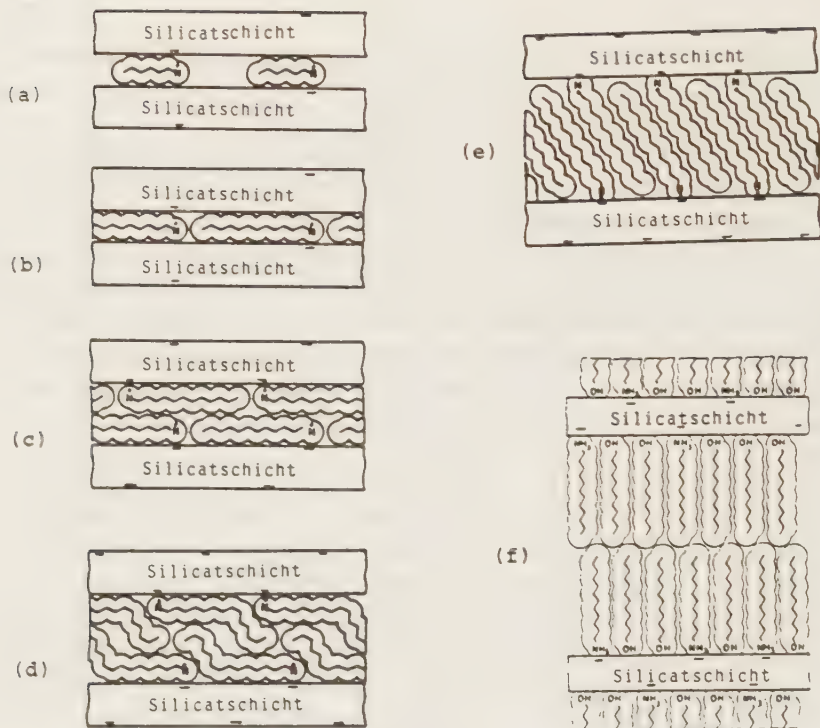


Abb. 2: Orientierung der n-Alkylketten von Alkylammoniumionen bzw. von zusätzlich intercalierten n-Alkanolen im Schichtzwischenraum glimmerartiger Schichtsilicate (Lagaly et al. 1970, 1971, 1975)

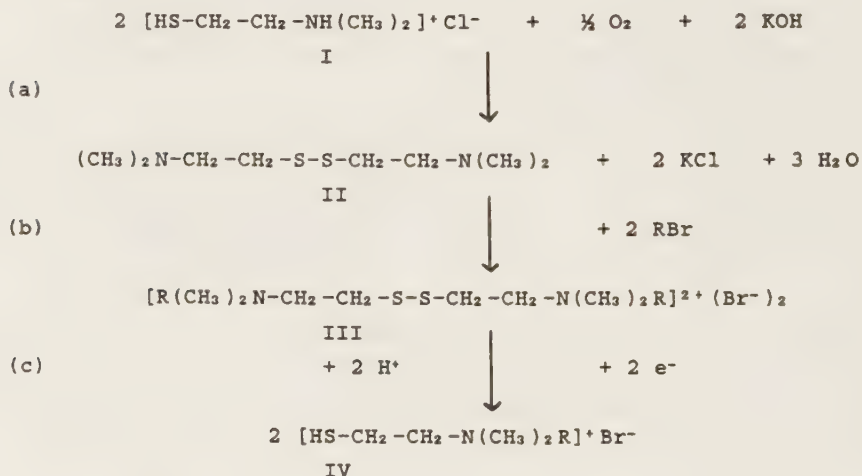
- Einfachschrift kurzgekettiger flachliegender n-Alkylketten
- Einfachschrift längergekettiger flachliegender n-Alkylketten
- Doppelschicht flachliegender n-Alkylketten
- Pseudodreifachschrift flachliegender n-Alkylketten
- Einfachschrift fast senkrecht stehender n-Alkylketten mit paraffinartiger Struktur
- Bimolekulare Schicht senkrecht stehender n-Alkylketten mit paraffinartiger Struktur

Wenn man quartäre n-Alkylammoniumionen verwendet, die am Ende eines n-Alkylrestes eine funktionelle Gruppe tragen, sollten letztere auch im Schichtzwischenraum noch zu chemischen Reaktionen befähigt sein. Als eine solche funktionelle Gruppe könnte man z. B. die Mercaptogruppe verwenden. Sie sollte mit Übergangsmetallionen zu Übergangsmetall-Mercaptid-Komplexen reagieren. Ein derartiges bifunktionelles quartäres Alkylammoniumion ist das in dieser Arbeit verwendete 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammonium-ion. Es kann mit einer Reihe von zweiwertigen Übergangsmetallionen Metall-Mercaptid-Komplexe bilden. Derartige kationische Metall-Mercaptid-Komplexe sollten ebenfalls quantitativ gegen Natriumionen in Natriumsmecciten ausgetauscht werden können. Synthese und Kationenaustauschreaktionen mit derartigen kationischen Metall-Mercaptid-Komplexen waren ein wesentlicher Teil dieser Arbeit.

2. Dargestellte Liganden, Komplexe und Cluster

2.1 Synthese und Charakterisierung der Komplexliganden

Die Liganden sowohl der Komplexe als auch der Cluster waren in allen Fällen 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammonium-ionen (IV). (IV) wurde in einer dreistufigen Synthese aus 2-Dimethylamino-ethanthiol-hydrochlorid (I) hergestellt. Eine direkte Alkylierung von (I) ist nicht möglich, da hier sowohl die Amino- als auch die Mercaptogruppe alkyliert würden und somit die Mercaptogruppe für Komplexbildungsreaktionen nicht mehr zur Verfügung stünde.



$\text{R-Br} = \text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}, \text{n-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Br}, \text{n-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}, \text{n-C}_{14}\text{H}_{29}\text{Br},$
 $\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}, \text{n-C}_{18}\text{H}_{37}\text{Br}, \text{n-C}_{20}\text{H}_{41}\text{Br}, \text{n-C}_{22}\text{H}_{45}\text{Br}$

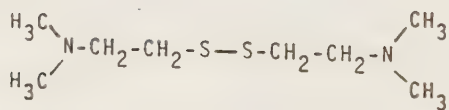
Das Bis[2(dimethylamino)ethyl]disulfid (II) wurde durch Oxidation von (I) in alkalischer Lösung mit Sauerstoff nach der von Gilman et al. 1945 veröffentlichten und von Kastner G. 1985 verbesserten Methode gewonnen (Reaktion a). Die Aminogruppen des gelben, übelriechenden Öls (II) wurde mit n-Alkylbromiden quaterniert. Als Lösungsmittel wurde bei n-Octyl- bis n-Dodecylbromid hochsiedender Petrolether (Sdp. = 70°C), bei n-Tetradecyl- bis n-Docosylbromid Acetonitril verwendet (Reaktion b). Diese Bis[2(alkyldimethyl-ammoniumhalogenid)ethyl]disulfide (III) wur-

den in schwach salzsaurer Lösung an einer Quecksilberkathode reduziert zu den korrespondierenden 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammonium-halogeniden (IV) (Reaktion c) (Tarbell et al. (1964); Houben-Weyl (1955); Smith u. Sjöberg (1936); Dohan u. Woodward (1939)). Die Ausbeute schwankte zwischen 60 und 95 % der Theorie. Je kürzer der n-Alkylrest R ist, desto höher ist die Ausbeute. Das beruht vor allem darauf, daß die Löslichkeit der "Disulfide" (III) mit zunehmender Länge des n-Alkylrestes R abnimmt und daher wesentlich mehr Lösungsmittel erforderlich ist bzw. mit kleineren "Disulfid"mengen gearbeitet werden muß. Bei kleinen Mengen ergeben sich immer größere Ausbeuteverluste, z. B. dadurch, daß die Substanz nicht quantitativ von einem Gefäß in ein anderes übergeführt werden kann, weil die Substanz stark an der Gefäßwand haftet. Außerdem ist bei verdünnteren Lösungen eine längere Reduktionszeit erforderlich, da weniger Moleküle in einer bestimmten Zeiteinheit mit der Quecksilberkathode in Kontakt kommen als in konzentrierteren Lösungen, was zu Nebenreaktionen führen kann.

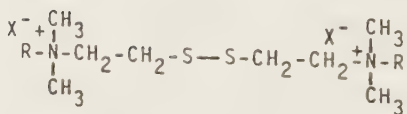
Organische und anorganische Schwefelverbindungen werden stark auf der Oberfläche einer Quecksilberelektrode adsorbiert. Außerdem hat Wasserstoff an Quecksilber eine hohe Überspannung. Daher ist eine Quecksilberkathode mit großer Oberfläche für die Reduktion von Disulfiden zu Thiolen gut geeignet. Die Thiole desorbieren offenbar ziemlich gut, so daß kaum Mercaptidbildung mit der Quecksilberkathode eintritt. Die Quecksilberkathode war nach dem Abtrennen der Reaktionsmischung bei Disulfiden mit n-Alkylresten $< n-C_{14}H_2$ genau so blank wie vor der Reduktion. Bei langkettigen Disulfiden war die Quecksilberoberfläche leicht verunreinigt, konnte aber im allgemeinen mit destilliertem Wasser wieder völlig gereinigt werden.

Der Beweis, daß die Bis[2(alkyldimethylammoniumhalogenid)ethyl]disulfide (III) tatsächlich zu den 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammonium-halogeniden (IV) reduziert worden sind, wurde anhand von IR-Spektren erbracht. Die S-H-Bande tritt im Spektrum von (IV) bei 2500 cm^{-1} gegenüber dem Spektrum von (III) neu auf. Ansonsten sind beide Spektren identisch, was man auch erwartet, denn die einzige unterschiedliche Gruppe in diesen Molekülen ist die Disulfidgruppe in (III) bzw. die Mercaptogruppe in (IV).

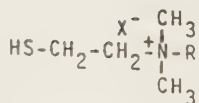
Die Bis[2(alkyldimethyl-ammoniumhalogenid)ethyl]disulfide (III) werden künftig in der Regel kurz "Disulfide" genannt, die 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammoniumhalogenide (IV) "Mercaptane".



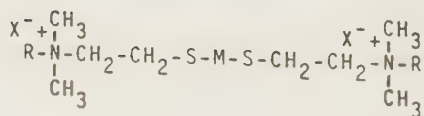
Bis[2(dimethylamino)ethyl]disulfid (II)



Bis[(2-alkyldimethyl-ammoniumhalogenid)ethyl]disulfid (III)

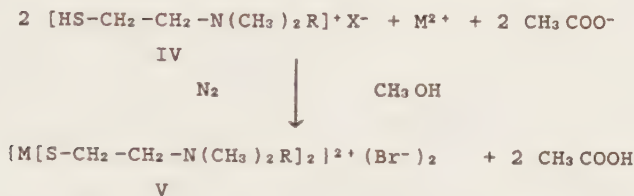


2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammoniumhalogenid (IV)



Metall-Mercaptid-Komplex (V)

2.2 Synthese und Charakterisierung der Metall-Mercaptid-Komplexe



R = n-C₈H₁₇, n-C₁₀H₂₁, n-C₁₂H₂₅, n-C₁₄H₂₉, n-C₁₆H₃₃; X⁻ = Br⁻;

M²⁺ = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb.

R = n-C₁₈H₃₇, X⁻ = Br⁻, M²⁺ = Pb, Hg.

R = n-C₂₀H₄₁, X⁻ = Br⁻, M²⁺ = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd.

R = -CH₃, X⁻ = I: M²⁺ alle genannten Metallionen außer Cu, Pb.

Die Metall-Mercaptid-Komplexe (V) wurden durch Umsetzung von 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammoniumhalogeniden (IV) mit Metallacetaten in absolutem Methanol unter anaeroben Bedingungen erhalten. Als Lösungsmittel wurde Methanol gewählt, da sich darin sowohl die Metallacetate als auch die "Mercaptan"-Liganden (IV) gut lösen. Die Metall-Mercaptid-Komplexe (V) kristallisieren aus der Lösung aus, während die bei der Reaktion gleichzeitig entstehende Essigsäure in Lösung bleibt. Da sonst keine Nebenprodukte entstanden sind, fielen die Metall-Mercaptid-Komplexe (V) analysenrein an in Ausbeuten von 90 - 99 % der Theorie und mußten nicht umkristallisiert werden. Die IR-Spektren von (V) beweisen, daß die Metallionen mit den Mercaptogruppen reagiert haben, denn in den IR-Spektren der Metall-Mercaptid-Komplexe (V) ist die S-H-Bande bei 2500 cm⁻¹ verschwunden. Ansonsten sind die Spektren von (V) mit denen der verwendeten Mercaptane (III) identisch (Abb. 3).

Die Metall-Mercaptid-Komplexe (V) haben die oben genannte Zusammensetzung. Da die Koordinationszahl (außer bei den Quecksilberkomplexen) größer als zwei sein muß, liegen im festen Zustand höhermolekulare Einheiten vor; die Erhöhung der Koordinationszahl erfolgt vermutlich über Schwefelbrücken.

Die Metall-Mercaptid-Komplexe (V) sind alle kristallin, wie Debye-Scherrer-Aufnahmen (siehe Anhang) zeigen. Eine Strukturbestimmung dieser Ausgangskomplexe war in dieser Arbeit nicht vorgesehen.

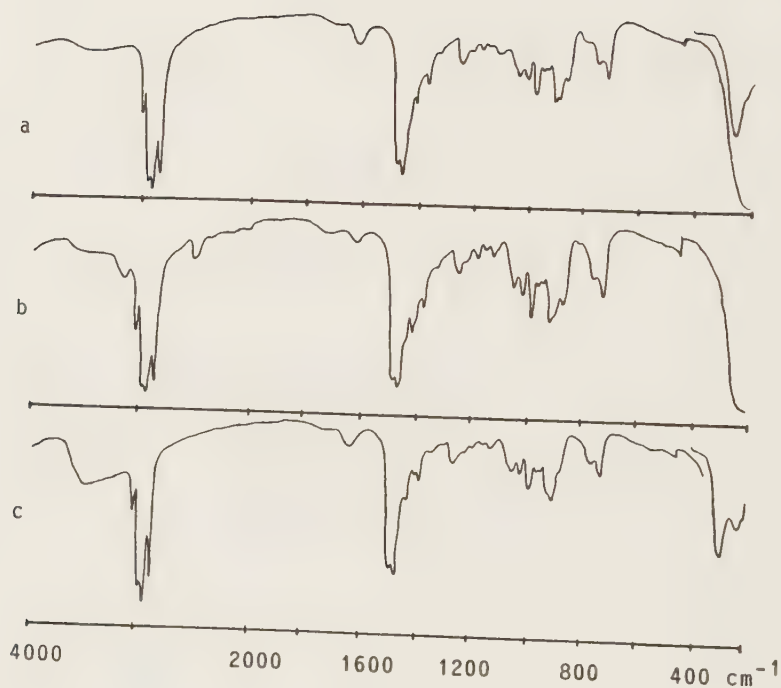


Abb. 3: IR-Spektren in KBr von

a: $[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 C_8H_{17}]_2 \}^{2+} (Br^-)_2$ (III)

b: $[HS-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 C_8H_{17}]^+ Br^-$ (IV)

c: $[Co\{S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 C_8H_{17}\}_2]^{2+} (Br^-)_2$ (V)

Die Eisen-, Kobalt-, Nickel- und Kupfer-Mercaptid-Komplexe (V) weisen charakteristische Farben auf: Die Komplexe mit Eisen sind hellgelbbraun, mit Kobalt hellblau, mit Nickel dunkelbraun und mit Kupfer rotbraun gefärbt.

Bei der Synthese der Kobalt-Mercaptid-Komplexe (V) wurde beobachtet, daß sich die Lösung hellrot färbte, daraus aber allmählich ein hellblauer Niederschlag auskristallisierte. Löst man den hellblauen Kobalt-Mercaptid-Komplex (V) in DMSO, so entsteht eine intensiv dunkelblaue Lösung. In Acetonitril, Chloroform und Toluol löst sich der Kobaltkomplex mit mittelblauer Farbe. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß das Co^{2+} -Ion in Alkohol eine andere Koordination aufweist als in den übrigen genannten Lösungsmitteln.

Um quantitative Aussagen über die Koordination in Lösung machen zu können, wurden Lösungen der Kobalt-Mercaptid-Komplexe (V) mit den oben genannten Lösungsmitteln hergestellt und Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich aufgenommen (vergleiche Abb. 4 u. Tab. 1a). Auch von den anderen farbigen Metall-Mercaptid-Komplexen wurden entsprechende Lösungen hergestellt und Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich aufgenommen (vgl. Tab. 1a und 1b).

Die Metall-Mercaptid-Komplexe mit Mangan, Zink, Cadmium, Quecksilber und Blei sind weiß und ergeben farblose Lösungen. Diese Lösungen wurden nicht absorptionsspektrometrisch untersucht, denn Absorption tritt nur im ultravioletten Bereich ein. Wegen der Eigenabsorption der Lösungsmittel kann aber nur bis etwa 230 nm gemessen werden. Diese farblosen Lösungen absorbieren erst unterhalb 300 nm. Eine Untersuchung erschien daher nicht sinnvoll.

Die Absorptionsspektren der Kobalt-Mercaptid-Komplexe (V) in DMSO, Acetonitril, Chloroform und Toluol zeigen das für tetraedrische Komplexe charakteristische Bandenmuster (vgl. Tab. 1a). Im sichtbaren Bereich wird das Spektrum vom energiereichsten Übergang beherrscht. Für tetraedrische Komplexe ist das der ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ Übergang. Bei tetraedrischen Komplexen ist die molare Extinktion um den Faktor 100 größer als bei oktaedrischen (tetraedrische Komplexe sind energiereicher als oktaedrische). In Me-

thanol und Ethanol liegen die Kobalt-Mercaptid-Komplexe (V) in oktaedrischer Koordination vor. Es tritt nur eine Bande bei 530 nm auf, die dem Übergang ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ entspricht.

Die Eisen-Mercaptid-Komplexe (V) lösen sich in allen verwendeten Lösungsmitteln mit gelber Farbe und ihre Absorptionsspektren weisen alle dieselben Banden auf (vgl. Tab. 1a). Lage und Intensität der Banden deuten auf tetraedrische Koordination der Eisenionen hin. Bei oktaedrischer Koordination müßten die Absorptionsbanden bei längeren Wellenlängen liegen (zwischen 500 und 700 nm).

Da sich nur die Nickel-Mercaptid-Komplexe (V) mit langen n-Alkylresten mäßig in organischen Lösungsmitteln lösen, wurden die Untersuchungen mit $[Ni(S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_6H_{13})_2]^{2+}(Br^-)_2$ durchgeführt. Alle Lösungen sind honiggelb gefärbt und ihre Absorptionsspektren weisen identische Banden auf (vgl. Tab. 1b). Sowohl die Absorptionsbanden als auch die Farbe weisen darauf hin, daß die Nickelionen in diesen Lösungen planar von vier Liganden umgeben sind. Tetraedrische Nickel(II)komplexe absorbieren bei längeren Wellenlängen (etwa um 670 nm).

Die Kupfer-Mercaptid-Komplexe lösen sich in den verwendeten Lösungsmitteln ebenfalls mit gelber Farbe und weisen mit den Nickel-Mercaptid-Komplexen innerhalb der experimentellen Fehlergrenze identische Banden auf (vgl. Tab. 1b). Sowohl die Lage der Absorptionsbanden als auch die Farbe der Lösungen sprechen dafür, daß die Cu^{2+} -Ionen quadratisch planar von ihren Liganden umgeben sind.

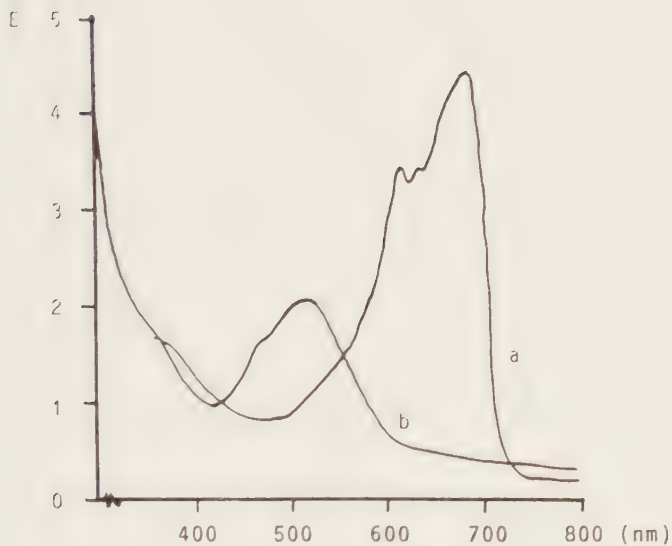


Abb. 4: Absorptionsspektren des

$\{\text{Co}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{14}\text{H}_{29}]_2\}^{2+}(\text{Br}^-)_2$ -Komplexes

a: in DMSO

b: in Methanol

Tabelle 1a: $[M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{14}H_{29}]_2]^{2+}(Br^-)_2$
 Absorption im Bereich von 800 bis 300 nm; $c = 10^{-4}$
 mol/l

Lsm.	M = Fe			M = Co			
	λ_{max} (nm)	E	Farbe	λ_{max} (nm)	E	Farbe	
CH ₃ OH	460	0,63	gelb	530	0,21	rosa	
	310	2,10					
DMSO	460	0,75	gelb	680	3,58	dunkel- blau	
	310	2,52		632	3,45		
				614	3,49		
CH ₃ CN	460	0,50	gelb	688	2,78	mittel- blau	
	310	1,70		668	2,68		
				640	1,70		
				590	1,36		
CHCl ₃	460	0,62	gelb	688	2,78	mittel- blau	
	310	2,13		668	2,68		
				640	1,70		
				590	1,36		
Toluol	460	0,13	gelb	688	2,78	mittel- blau	
	310	3,41		668	2,61		
				640	1,74		
				588	3,79		

Tabelle 1b: $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+}(Br^-)_2$ Absorption im Bereich von 800 bis 250 nm; $c = 10^{-4}$ mol/l

Lsm.	M = Ni; R = n-C ₁₆ H ₃₃			M = Cu; R = n-C ₁₄ H ₂₉		
	λ_{max} (nm)	E	Farbe	λ_{max} (nm)	E	Farbe
CH ₃ OH	460	0,62	gelb	460	0,10	gelb
	308	2,36		310	1,40	
DMSO	460	0,68	gelb	460	0,79	gelb
	308	2,38		310	2,10	
CH ₃ CN	460	0,54	gelb	460	0,50	gelb
	308	1,89		310	1,68	
CHCl ₃	460	0,61	gelb	460	0,38	gelb
	310	2,13		310	1,26	
Toluol	462	0,13	gelb	460	0,13	gelb
	300	3,43		310	3,50	

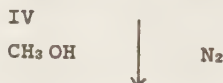
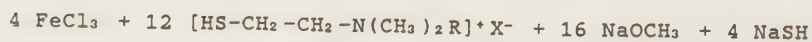
2.3 Synthese und Charakterisierung der Cluster

Averill et al. veröffentlichten 1973 die Synthese vierkerniger Eisencluster, die ferredoxinähnliche Eigenschaften aufweisen, aus einfachen käuflichen Verbindungen:

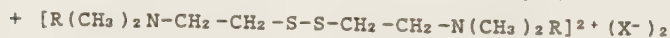


Bei dieser Reaktion soll zunächst Eisenmercaptid entstehen, das rasch mit Natriumhydrogensulfid weiterreagiert. Im Verlauf dieser Reaktion werden je zwei Fe^{3+} -Ionen zu Fe^{2+} -Ionen reduziert und entsprechend Ethylmercaptan zu Diethyldisulfid oxidiert. Die Struktur dieser Tetra(mercapto-sulfido-eisen)Cluster wurde am Beispiel des $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{S-CH}_2\text{-Ph})_4]^{2-}$ -Clusters bestimmt (vgl. Abb. 5).

In dieser Arbeit wurde versucht, kationische vierkernige Eisen-Cluster herzustellen, um näher an das Ziel heranzukommen, ferredoxinähnliche Systeme aufzubauen. Dies könnte gelingen, wenn man statt des neutralen Ethylmercaptans ein "Mercaptan"kation wie das 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammoniumion einsetzt. Die Synthese könnte gemäß folgender Gleichung ablaufen:



VI



III

$\text{X}^- = \text{I}^-$, $\text{R} = -\text{CH}_3$; $\text{X}^- = \text{Br}^-$, $\text{R} = \text{n-C}_8\text{H}_{17}$, $\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$, $\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}$

Wie aus obiger Gleichung zu entnehmen ist, sollten dabei neben dem gewünschten Tetra(mercapto-sulfido-eisen)Cluster (VI) eine Reihe salzartiger Verbindungen entstehen. Demgemäß erwies sich die Isolierung von (VI) in reiner Form als nicht ganz einfach. Die Bis[2(alkyldimethyl-ammoniumhalogenid)ethyl]disulfide (III) sind gut in Methanol löslich, ebenso wie die Natrium-mercaptidethyl-alkyldimethylammonium-halogenide mit langen n-Alkylresten R. Die Natrium-mercaptidethyl-alkyldimethylammonium-halogenide mit kurzen n-Alkylresten sind dagegen schlecht in Methanol löslich und bleiben beim Abfiltrieren im Filtrerrückstand, ebenso wie der größte Teil des Natriumchlorids. Da der Rückstand dunkel gefärbt war, erfolgte die Reaktion wohl nicht quantitativ gemäß obiger Gleichung, sondern es entstanden noch weitere Nebenprodukte, z. B. Eisensulfid. Im Filtrat befanden sich also der Tetra(mercapto-sulfido-eisen)Cluster, Bis[2(alkyldimethyl-ammoniumhalogenid)ethyl]disulfid (III), etwas Natrium-mercaptidethyl-alkyldimethylammonium-halogenid, Natriumhalogenid und Spuren von Natriumchlorid. Die Bis[2(alkyldimethyl-ammoniumhalogenid)ethyl]disulfide (III) sind wesentlich besser in Methanol

löslich als die übrigen Komponenten und bleiben in Lösung. Der Tetra(mercapto-sulfido-eisen)Cluster kristallisiert nach dem Einengen der Lösung nach längerem Stehen bei 4°C aus. Dieser Cluster wurde nach dem Umkristallisieren aus Methanol und Dimethylformamid ziemlich rein erhalten, jedoch nur in mäßiger Ausbeute.

Cluster mit anderen Metallionen wurden analog hergestellt. Statt Eisen(III)chlorid wurden Mangan(III)acetat bzw. Kobalt(III)acetylacetonat bzw. Vanadin(III)chlorid eingesetzt. Anstelle von Natriumchlorid entstand bei der Synthese der Mangan- und Kobaltcluster Natriumacetat bzw. Natriumacetylacetonat. Natriumacetat und Natriumacetylacetonat sind mäßig in Methanol löslich und befinden sich daher teilweise im Filtrat und teilweise im Filtrerrückstand.

In den IR-Spektren der Tetra(mercapto-sulfido-metall)Cluster ist die S-H-Bande bei 2500 cm^{-1} verschwunden, d.h. die Mercapto-gruppe hat mit den Metallionen reagiert. Bei 620 cm^{-1} tritt eine neue Bande auf (Abb. 6).

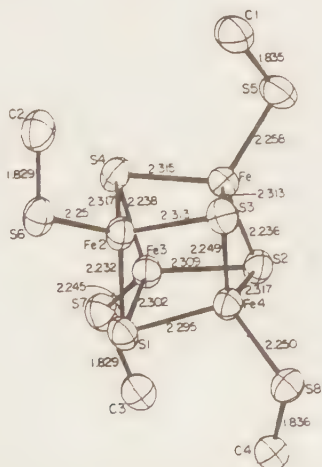


Abb. 5: Struktur des $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{Ph})_4]^{2-}$ -Anions; die Phenylreste sind nicht eingezeichnet; außerdem wurden die H-Atome der Übersichtlichkeit halber weggelassen (Herskovitz et al. (1972))

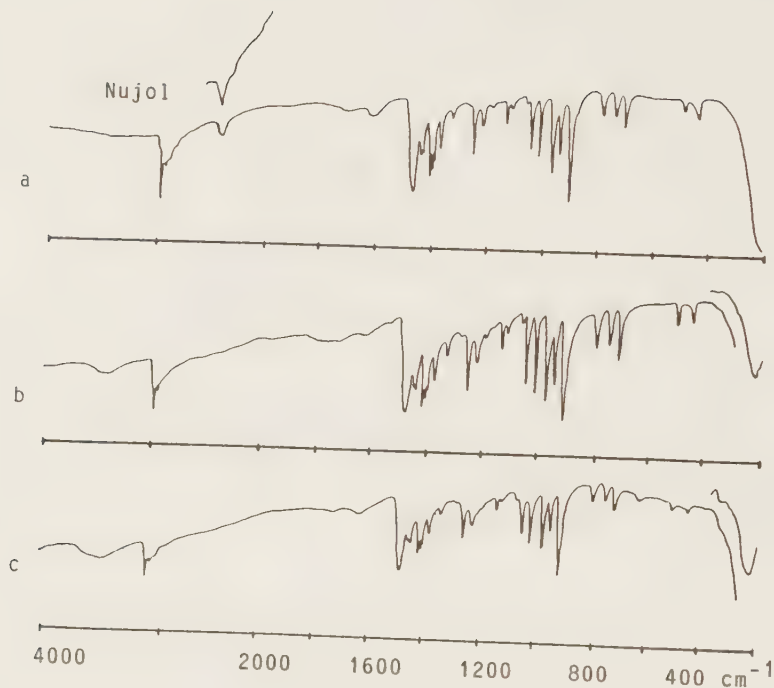
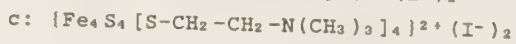
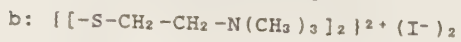


Abb. 6: IR-Spektren in KBr von



Diese Tetra(mercapto-sulfido-metall)Cluster sind kristalline Verbindungen mit hohen Schmelzpunkten und charakteristischer Färbung: die Mangancluster sind gelbbraun, die Eisencluster rotbraun, die Kobaltcluster braunschwarz. Der schon lange bekannte mehrkernige Hexa-ethylendiammin-hexa- μ -hydroxo-tetrakobalt(III)-komplex ist ebenfalls braunschwarz (Jörgensen, S. M. 1898) und die Vanadincluster sind beige.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse (vergleiche Abschnitt E 2.6 Tabelle 54 und 56) wären mit einer Formel $\text{Na}_2 \{ \text{M}_2^{2+} \text{M}_2^{3+} \text{S}_4 [\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_4 \}^{4+} (\text{X}^-)_4$ deutbar. Debye-Scherrer-Aufnahmen der Cluster zeigen jedoch zusätzlich die Linien von NaX (X = Br bzw. I). Die Cluster kristallisierten also immer zusammen mit Natriumbromid bzw. Natriumiodid aus. Auch nach dem Umkristallisieren aus Methanol oder Dimethylformamid (DMF) war noch NaX vorhanden, denn die Löslichkeit der Cluster und der genannten Natriumsalze ist in diesen Lösungsmitteln sehr ähnlich. Deshalb wurde versucht, die Natriumsalze (NaI bzw. NaBr) mit Wasser wegzuwaschen. Die Ergebnisse der Elementaranalyse der so behandelten Cluster (vgl. Abschnitt E 2.6.4, Tab. 58) zeigen, daß es tatsächlich gelang, die Natriumsalze wegzuwaschen. Allerdings ist die Ausbeute nach dieser Behandlung ziemlich gering (man erhält nur etwa die Hälfte der eingesetzten Clustermenge zurück). Im Waschwasser konnte das entsprechende Natrium Salz nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse bestätigen, daß den Tetra(mercapto-sulfido-metall)Clustern die Formel $\{ \text{M}_2^{2+} \text{M}_2^{3+} \text{S}_4 [\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_4 \}^{2+} (\text{X}^-)_2$ zukommt. Es kann so jedoch nicht entschieden werden, ob tatsächlich 4-M-Cluster vorliegen, oder nur solche mit der halben Formeleinheit (2-M-Cluster).

Von den Tetra(mercapto-sulfido-eisen)Clustern (VI) wurden Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt und Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich aufgenommen. Die Spektren wurden mit in der Literatur beschriebenen Spektren von Tetra(mercapto-sulfido-eisen)Clustern verglichen.

Tabelle 2: $\{\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_4\}^{2+}(\text{Br}^-)_2$
 Absorption im Bereich von 700 bis 230 nm;
 $c = 10^{-5}$ mol/l

R	Lsm.	λ_{max} (nm)	E	Farbe
n-C ₈ H ₁₇	DMF	362 292	2,46 5,00	schwach hellgelb
"	CH ₃ OH	358 284	3,43 5,00	"
"	DMSO	362 290	2,46 3,40	"
"	H ₂ O	348 280	2,92 4,48	farblos
n-C ₁₂ H ₂₅	DMF	362 292	2,46 5,00	schwach hellgelb
"	CH ₃ OH	358 284	3,40 4,96	"
n-C ₁₆ H ₃₃	DMF	362 292	2,46 5,00	"
"	DMSO	360 290	2,05 3,40	"

Der von Que et al. (1974) untersuchte $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{StBu})_4]^{2-}$ -Cluster zeigt, gelöst in DMSO, bei 420 nm ($\epsilon_m = 18 \cdot 10^{-3}$ mol/l) und 280 nm ($\epsilon_m = 23 \cdot 10^{-3}$ mol/l) Absorptionsbanden. Von De Pamphilis et al. (1974) wurde der Cluster $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{S-Cys}(\text{Ac})\text{NHMe})_4]^{2-}$ in DMF absorptionspektrometrisch untersucht; dieser Cluster zeigt Absorptionsbanden bei 425 und 290 nm; die Extinktion der Bande bei 425 nm ist schwächer als die der Bande bei 290 nm.

Bei den in dieser Arbeit hergestellten Tetra(mercapto-sulfido-eisen)Clustern (vgl. Abb. 7) treten ebenfalls eine intensive Bande im ultravioletten Bereich bei 290 nm und eine weniger intensive Bande auf. Die weniger starke Absorptionsbande liegt hier allerdings bei rund 360 nm, d.h. sie ist um 60 nm in den kürzerwelligen Bereich verschoben.

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, ist die Absorption unabhängig von der Länge der n-Alkylreste im quartären Ammoniumion. Es treten nur Unterschiede in der Extinktion auf. Die Polarität des Lösungsmittels hat einen gewissen Einfluß auf die Lage der Absorptionsmaxima; je polarer das Solvens, desto mehr sind die Absorptionsmaxima nach kürzeren Wellenlängen verschoben (DMF: 362 nm, Methanol 358 nm, H₂O 348 nm). Die Solvensmoleküle treten also direkt in Wechselwirkung mit den Metallionen der Cluster. Diese Wechselwirkung geht bei Wasser so weit, daß die Cluster allmählich zersetzt werden.

Eine Verschiebung der Lichtabsorption nach kürzeren Wellenlängen bei Verwendung eines polareren Lösungsmittels beobachteten auch Que et al. (1974): die Banden des $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SEt})_4]^{2-}$ -Clusters in DMF bei 413 und 420 nm verschieben sich nach 409 und 414 nm in DMSO/H₂O 8:2. Außerdem werden in DMF zwei weitere Banden bei 297 und 308 nm beobachtet, die in DMSO/H₂O nicht auftreten. Hagen et al. (1983) untersuchten diesen Cluster in Acetonitril (weniger polar als DMF); sie fanden Absorptionsmaxima bei 440 und 290 nm.

Es mußte mit verdünnten Lösungen gearbeitet werden, weil sonst die Extinktion so stark ist, daß keine gute Auflösung der Absorptionsbanden mehr erreicht werden kann.

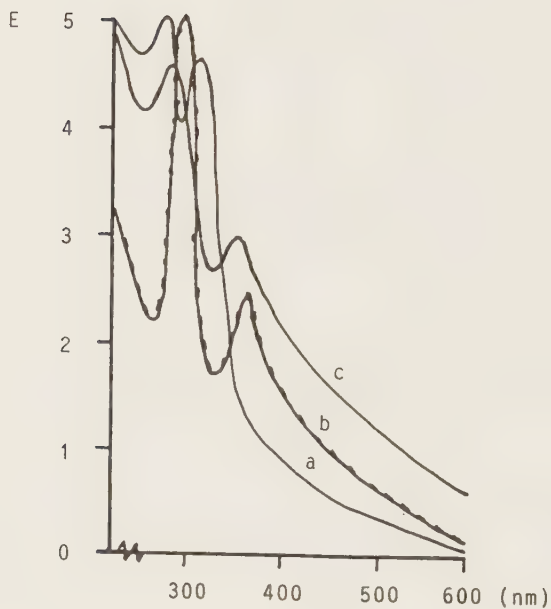


Abb. 7: Absorptionsspektren von

$[\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_8\text{H}_{17}]_4]^{2+}(\text{Br}^-)_2$ in
 a: H_2O , Cluster reduziert mit $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ -Lsg. zu

$[\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_8\text{H}_{17}]_4]^+\text{Br}^-$

b: DMF

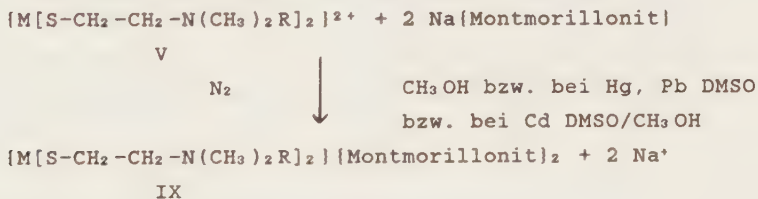
c: H_2O

3. Herstellung der Silicatderivate

Die Bedingungen für den quantitativen Kationeneintausch wurden aus kinetischen Untersuchungen und Kationeneintauschisothermen abgeleitet (vgl. Abschnitt D.1). Der Kationeneintausch erfolgte unter Stickstoff (Ausnahme: "Disulfid"dikationen (III)) und wurde folgendermaßen durchgeführt: etwa 1 g bei 110°C getrockneter Natriummontmorillonit bzw. -beidellit wurde genau eingewogen und mit 2,00 mequiv. Kation, gelöst in 25 ml Lösungsmittel, versetzt und mindestens 32 h bei RT geschüttelt. Anschließend wurde druckfiltriert, der Montmorillonit bzw. Beidellit mehrmals mit demselben Lösungsmittel gewaschen und schließlich bei 30°C im Hochvakuum getrocknet ((III) und (V) mit Cd, Hg und Pb bei 65°C).

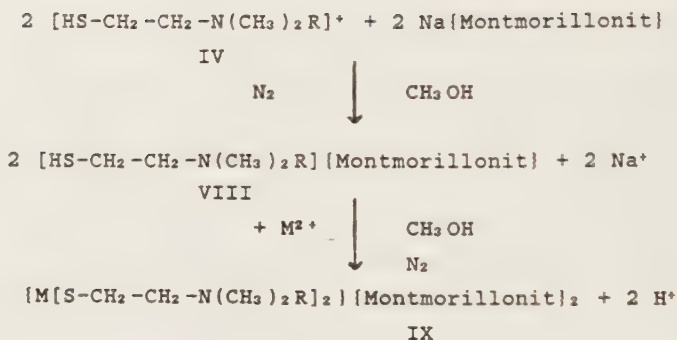
Die Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe wurden auf zwei völlig verschiedenen Wegen hergestellt:

A) Durch direkten Kationenaustausch gemäß folgender Gleichung:



$\text{M}^{2+} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb}$

B) Die Metall-Mercaptid-Komplexe können auch im Schichtzwischenraum von Montmorillonit, ausgehend vom 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammonium-montmorillonit (VIII), aufgebaut werden. Dazu wurden je 1,0 g (VIII) mit 0,80 mmol $\text{M}(\text{OAc})_2$, gelöst in 25 ml absolutem Methanol, versetzt, 48 h bei RT geschüttelt und wie oben beschrieben aufgearbeitet.



Die Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe (IX) weisen charakteristische Farben auf: die Mangan-, Zink-, Cadmium-, Quecksilber- und Blei-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe sind hellbeige (etwas heller als Natriummontmorillonit), die Eisen-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe sind gelbbraun, die Kobalt-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe sind hellblau, die Nickel-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe sind mittelbraun und die Kupfer-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe sind rotbraun gefärbt. Auch die Cluster-Montmorillonite (X) sind charakteristisch gefärbt: mit Mangan hellbraun, mit Eisen rotbraun, mit Kobalt dunkelbraun und mit Vanadin beige.

4. Herstellung der Intercalationskomplexe

Zur Intercalation neutraler polarer Moleküle in diese Montmorillonite und Beidellite (= Smectit) wurden je 80 - 100 mg Smectit mit derselben Gewichtsmenge Intercalat versetzt und 5 - 10°C oberhalb des Schmelzpunktes 72 - 120 h der Intercalation überlassen. Von flüssigen Intercalaten wurde soviel zugegeben, daß der Smectit gut feucht war und etwa 1 mm Flüssigkeit im Überschuß darüberstand. Hier war die Intercalation nach 24 - 48 h quantitativ.

Die Proben wurden anschließend röntgenographisch untersucht. Die Intercalation wurde als vollständig angesehen, wenn keine Veränderung der Schichtabstände mehr eintrat.

5. Untersuchungsmethoden

5.1. Röntgenographische Methoden

Alle Messungen wurden mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung durchgeführt.

5.1.1 Zählrohrinterferenzgoniometer-Verfahren

Die Präparate wurden bei RT in die Vertiefung des Objektträgers gefüllt und sorgfältig glattgestrichen, um eine möglichst gute Parallelorientierung der Kristallite zu gewährleisten.

Um für kleine Θ -Winkel eine gute Auflösung zu erhalten, wurde mit sehr engen Spalten gearbeitet ($1/4^\circ$, 0,1 mm, $1/4^\circ$). Dadurch wurde aber die Intensität der höheren Ordnungen zu schwach gemessen. Da jedoch die Absolutintensitäten in den meisten Fällen nicht ausgewertet wurden, wurden die Messungen mit den oben genannten engen Spalten durchgeführt. Dabei konnten bei Montmorillonit 1 - 5 Ordnungen von (001)-Reflexen erhalten und ausgewertet werden, bei Beidellit 3 - 6 Ordnungen.

Mit einer speziellen Heizvorrichtung am Diffraktometer konnten Messungen bei höheren Temperaturen (bis 140°C) durchgeführt werden. Die Temperaturen konnten mit Hilfe einer Si-Heizscheibe

eingestellt werden und über einen Präzisions-Thermistor-Regler auf $\pm 0,1^\circ$ konstant gehalten werden. Die absolute Messung erfolgte mit einem Ni/CrNi-Thermoelement direkt an der Probe mit einer Genauigkeit von ca. $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Die Temperatur wurde in Schritten von $1 - 5^\circ\text{C}$ erhöht und anschließend ebenso erniedrigt. Beim Aufheizen tritt Temperaturkonstanz bereits nach $0,1 - 1,0$ Minuten, beim Abkühlen nach $1,5 - 3,0$ Minuten ein. Sicherheitshalber wurde aber nach jeder neuen Temperatureinstellung mindestens 5 Minuten gewartet, um eine gleichmäßige Probertemperatur zu gewährleisten.

5.1.2 Debye-Scherrer-Verfahren

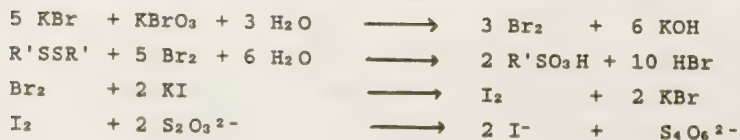
Es wurden Kammern mit einem Durchmesser von $114,8$ mm verwendet. Die Proben wurden in Glaskapillaren (Markröhrchen) von $0,3$ bzw. $0,5$ mm Durchmesser eingefüllt; anschließend wurden die Kapillaren abgeschmolzen.

Die Belichtungszeiten betrugen je nach Brennfleckgröße und Röntgenleistung drei bis zwölf Stunden.

5.2 Analytische Untersuchungsmethoden

Der Bis[2(alkyldimethyl-ammoniumhalogenid)ethyl]disulfid-Gehalt in der überstehenden Lösung wurde nach Roth (1958) bestimmt:

Die Proben wurden mit Eisessig angesäuert und mit $2,5$ ml 2 N HCl und 10 ml $0,05$ N Bromat/Bromidlösung versetzt. Nach exakt fünf Minuten wurde eine Spatelspitze ($\approx 0,2$ g) KI zugegeben (zur Reduktion des überschüssigen Broms), worauf sich die vorher farblose Lösung gelb färbte, und einige Tropfen Stärkelösung (Blaufärbung). Dann wurde mit $0,02$ N Natriumthiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung titriert, d.h. das entstandene Jod wurde mit Thiosulfatlösung zurücktitriert.



Bestimmung des Gehalts an 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammoniumionen in der überstehenden Lösung:

Zur überstehenden Lösung wurden je 5 ml 0,1 N Jodlösung gegeben und das überschüssige Jod mit 0,1 N Thiosulfatlösung zurücktitriert. Zur besseren Erkennung des Umschlagpunktes wurden einige Tropfen Stärkelösung vor der Titration mit der 0,1 N Thiosulfatlösung zugegeben.



(blaues Clathrat farblos
mit Stärke)

D. Ergebnisse und Diskussion

1. Kationeneintauschkinetik und Kationeneintauschisothermen mit den kationischen Liganden, Komplexen und Clustern

Mercaptane werden an Luft allmählich zu den korrespondierenden Disulfiden oxidiert. Daher mußten zuerst Bis[2(alkyldimethylammonium)ethyl]disulfid-smectite untersucht werden, um später entscheiden zu können, ob die 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammonium-ionen (IV) im Laufe der Präparation ganz oder teilweise zu den korrespondierenden "Disulfid"dikationen (III) oxidiert worden sind bzw. ob sich die Metall-Mercaptid-Komplexe (V) zersetzt haben.

Shin hat im Rahmen seiner Dissertation (1981) unter anderem versucht, Cysteammoniumionen $[\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3]^+$ in Na-Montmorillonit einzuführen. Dabei traten verschiedene Probleme auf: Nur bei pH-Werten kleiner als 6 liegen die Cysteammoniumionen in der Ammoniumform vor; bei höheren pH-Werten bilden sie die korrespondierenden Amine und können nicht mehr ionisch im Schichtzwischenraum des Montmorillonits gebunden werden; die Schichtaufweitung durch die Cysteammoniumionen ist auch bei quantitativem Eintausch sehr gering (≈ 270 pm).

Um weitgehend vom pH-Wert der Lösung unabhängig zu sein und Größe und Platzbedarf der Kationen variieren zu können, wurden in der vorliegenden Arbeit an Stelle von Cysteammoniumionen 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammonium-ionen $[\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]^+$ (IV) verwendet. Vor allem mit längeren n-Alkylresten R werden bedeutend größere Schichtaufweitungen erzielt als mit Cysteammoniumionen.

Um zu ermitteln, in welcher Konzentration das einzutauschende Kation für einen quantitativen Eintausch dem Natriummontmorillonit angeboten werden muß, wurden Kationeneintauschisothermen mit Lösungen der Konzentration $2,0 - 22,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l ("Mercaptan"-Kationen: $4,0 - 44,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l) aufgestellt. Diese Konzentrationen bedeuten, daß $0,2 - 2,2$ Milliequivalente Kation auf $1,0$ g bei 110°C getrocknetem Natriummontmorillonit kommen, wenn man pro Gramm Montmorillonit 50 ml dieser Lösungen verwendet.

1.1 Kationeneintauschkinetik

Für die Kationeneintauschreaktionen ist es wichtig zu wissen, welche Zeit die Gleichgewichtseinstellung benötigt. Man kann zwar davon ausgehen, daß Ionenaustauschreaktionen an den äußeren Oberflächen relativ rasch ablaufen. Bei dem hier verwendeten Montmorillonit müssen die Ionen aber zwischen die Schichten diffundieren. Sie sind zum Teil sehr sperrig und sterisch anspruchsvoll. Dies kann zur Folge haben, daß die Austauschendwerte für eine bestimmte Gleichgewichtskonzentration nur sehr langsam erreicht werden.

Im vorliegenden Falle kommt noch eine weitere Schwierigkeit hinzu. Aufgrund des Lösungsverhaltens müssen die Austauschreaktionen zum Teil in nichtwäßrigen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Bedingungen, die sowohl durch die veränderten Solvensverhältnisse als auch durch die Solvation und Quellung des Montmorillonits im nichtwäßrigen Lösungsmittel beeinflußt werden.

In der Literatur liegen zu diesem Problem kaum systematische Untersuchungen vor. Daher ist im weiteren auch der Vergleich der eigenen Meßwerte mit allgemeinen Erfahrungen nur sehr bedingt durchführbar.

Zur Ermittlung kinetischer Daten wurde der Kationeneintausch bei einem Angebot von 2,00 mequiv. Kationen/g Natriummontmorillonit untersucht. Dazu wurden jeweils Proben von 200 mg bei 110°C getrocknetem Natriummontmorillonit mit 0,4 mequiv. Kation in 10 ml Lösung versetzt und zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. Nach unterschiedlichen Zeiten wurde die Lösung durch Zentrifugieren abgetrennt und die Konzentration der noch in der Lösung vorhandenen Kationen bestimmt. Aus der Differenz der Konzentrationen Ausgangslösung - Endlösung wurde dann die in den Montmorillonit eingetauschte Kationenmenge berechnet.

Da die Lösungen nicht zur Erfassung aller Komponenten ausreichen, wurde von den Metall-Mercaptid-Dikationen und Tetra(mercapto-sulfido-metall)Dikationen nur der Metallgehalt nach der

Zersetzung der Komplexe in der Ausgangs- und in der Endlösung bestimmt. Bei dieser Methode bleibt aber offen, ob der Montmorillonit eine Zersetzung der Komplexe katalysiert hat und Ligandenkationen bevorzugt vor Metallionen oder Metallkomplexen gebunden werden. Dieses Problem wird bei der genauen Diskussion der Versuchsergebnisse noch einmal aufzugreifen sein.

Wie die folgenden Ergebnisse zeigen, sind je nach der Art der verwendeten Kationen sehr unterschiedliche Zeiten erforderlich. Der Kationenaustausch mit kurzkettigen "Disulfid"dikationen (III) (Abb. 8 (Gesamtdarstellung) und 9) und "Mercaptan"kationen (IV) (Abb. 10) ist bereits nach 24 - 30 h quantitativ. Die $\{[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+}$ -Ionen mit $R = -CH_3$ werden nur geringfügig rascher eingetauscht als jene mit längeren n-Alkylketten.

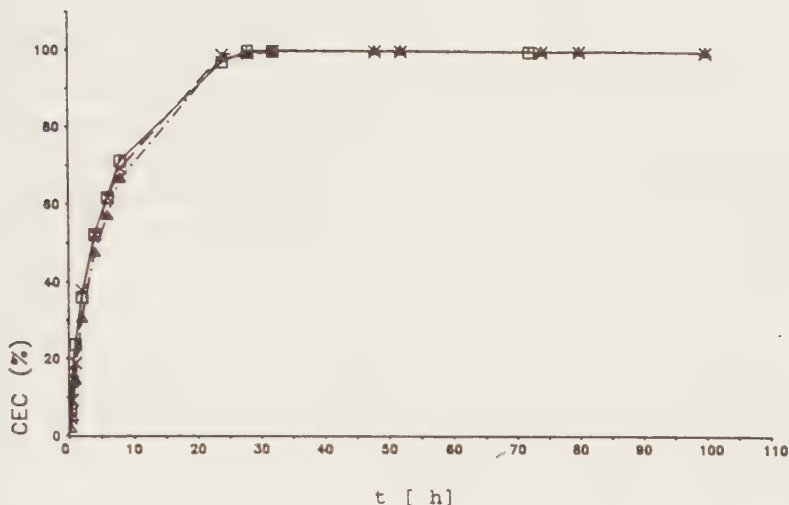


Abb. 8: Eintausch von $\{[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+}$ in
Na-Montmorillonit (Lsm.: H_2O) in Abhängigkeit
von der Zeit
 $\square$: $R = -CH_3$; $\times$: $R = n-C_8H_{17}$; $\triangle$: $R = n-C_{14}H_{29}$

Offensichtlich wird das größere Ionenvolumen durch den verstärkten Tensidcharakter der länger-kettigen Verbindungen kompensiert. Zu einem strengen Vergleich wäre es unter Umständen noch notwendig gewesen, für die verschiedenen Verbindungen gleiche normierte Ausgangskonzentrationen $c_{rel} = c/c_{cmc}$ einzusetzen. Entsprechende kolloidchemische Untersuchungen mit den kritischen Mizellbildungskonzentrationen liegen aber nicht vor.

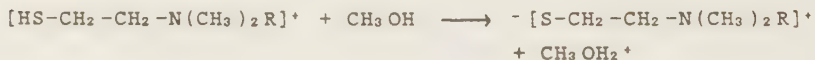
In der Abbildung 10 sind entsprechende Ergebnisse mit den "Mercaptan"-kationen zusammengestellt. Hier wirkt sich die Alkylkettenlänge sehr stark aus. Für $R = n$ -Octyl- ist der Eintausch bereits nach 3 h zu 60 % erfolgt, für $R = n$ -Hexadecyl- dagegen erst nach 5 h. Der Unterschied zu den Ergebnissen in Abb. 8 hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß hier nicht Wasser sondern Methanol als Lösungsmittel verwendet wurde. In Methanol

sollte der unterschiedliche Tensidcharakter nicht so sehr zum Tragen kommen. Deshalb kann sich die Ionengröße deutlich auswirken. Das $[\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]^+-\text{Ion}$ ist wesentlich größer; es sollte daher langsamer diffundieren als das

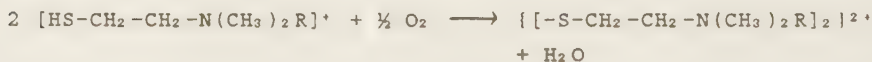
$[\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_8\text{H}_{17}]^+-\text{Ion}$.

Als hemmend könnte sich auch erweisen, daß Volumenarbeit aufgebracht werden muß. Der Schichtabstand muß für $R = n\text{-Hexadecyl-}$ von 1360 pm auf 2800 pm vergrößert werden, während er für $R = n\text{-Octyl-}$ fast konstant bleibt (1416 pm im Gleichgewichtszustand). Im wäßrigen Milieu ist der Schichtabstand unter der Eintauschlösung in allen Fällen stark erhöht. Er liegt zwischen 1410 und 3610 pm).

Schließlich kann auch ein analytischer Fehler nicht ausgeschlossen werden. Der Gehalt an "Mercaptan"kationen in der Endlösung wurde über die Mercaptogruppen bestimmt. Falls diese teilweise durch Luftsauerstoff zum Disulfid oxidiert wurden, wäre eine kleinere Gleichgewichtskonzentration vorgetäuscht worden. Allerdings wurde bei allen Arbeiten auf Luftausschluß geachtet; der Fehler sollte daher nicht groß sein. Auch Hinweise auf mögliche andere Nebenreaktionen wie



oder



wurden nicht beobachtet. Daraus folgt, daß die beobachteten Unterschiede in den Eintauschgeschwindigkeiten reell sein müssen.

Ein sehr detaillierter Vergleich von "Mercaptan"- und "Disulfid"kationen ist allerdings wenig aussagekräftig. Die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel wurde bereits erwähnt. Ob sich die Unterschiede in den eingesetzten Konzentrationen auch auswirken, konnte aus den kinetischen Versuchen allein nicht ausgeschlossen werden.

Mit den Metall-Mercaptid-Dikationen (V) (vgl. Abb. 11 - 13) dauert der Eintausch wesentlich länger als mit den "Mercaptan"- und "Disulfid"kationen; er erfordert mindestens 72 h. Alle

untersuchten Metall-Mercaptid-Dikationen werden etwa gleich rasch eingetauscht. Sowohl die Alkylkettenlänge (untersucht wurden Metall-Mercaptid-Dikationen mit n-Dodecyl- bis n-Hexadecyl-) als auch das Lösungsmittel (verwendet wurden Methanol, DMSO oder ein 1:1 Gemisch Methanol/DMSO) spielen nur eine vergleichsweise geringe Rolle.

Beim Vergleich der Kobalt- und Blei-Mercaptid-Komplexe (V) kann man allerdings eine gewisse Lösungsmittelabhängigkeit erkennen. Vermutlich wegen der wesentlich höheren Viskosität von DMSO erfolgt hier der Kationeneintausch etwas langsamer als in Methanol.

Abbildung 11 zeigt den Verlauf der Eintauschkinetik der "Disulfid"dikationen mit R = Methyl- und der Cadmium-Mercaptid-Dikationen mit R = n-Dodecyl-. Verwunderlich ist, daß die Metall-Mercaptid-Dikationen-Konzentration in der Lösung zu Beginn sehr langsam abnimmt. Vielleicht ist ihre Diffusionsgeschwindigkeit durch die gegenüber den "Disulfid"dikationen wesentlich stärkere Solvation stark beeinträchtigt (bei den "Disulfid"dikationen kommen für die Solvation nur die Disulfidgruppe und die Ammoniumgruppen in Frage, während bei den Metall-Mercaptid-Dikationen insbesondere die Metallionen stark solvatisiert sind).

Zum quantitativen Eintausch der Tetra(mercapto-sulfido-metall)Cluster (vgl. Abb. 14 u. 15) sind mindestens 72 h erforderlich. Sowohl die Alkylkettenlänge als auch die Art des Metallions im Cluster (M = Mn, Fe, Co) üben auf die Eintauschkinetik keinen meßbaren Einfluß aus.

Überraschenderweise unterscheiden sich auch die Metall-Mercaptid-Komplexe von den Clustern nur sehr wenig.

Experimentelle Hinweise auf eine Zersetzung der Metall-Mercaptid-Dikationen oder der Tetra(mercapto-sulfido-metall)Cluster-Dikationen gibt es beim Eintausch nicht. Die Metall-Mercaptid-Komplexe wurden alle in Methanol hergestellt und kristallisierten daraus als intakte Komplexe aus, wie die Analysen zeigen (vgl. Abschn. E.2.5 Tab. 52). Bei den in DMSO eingetauschten Komplexen kann allerdings eine leichte Zersetzung nicht ausgeschlossen werden.

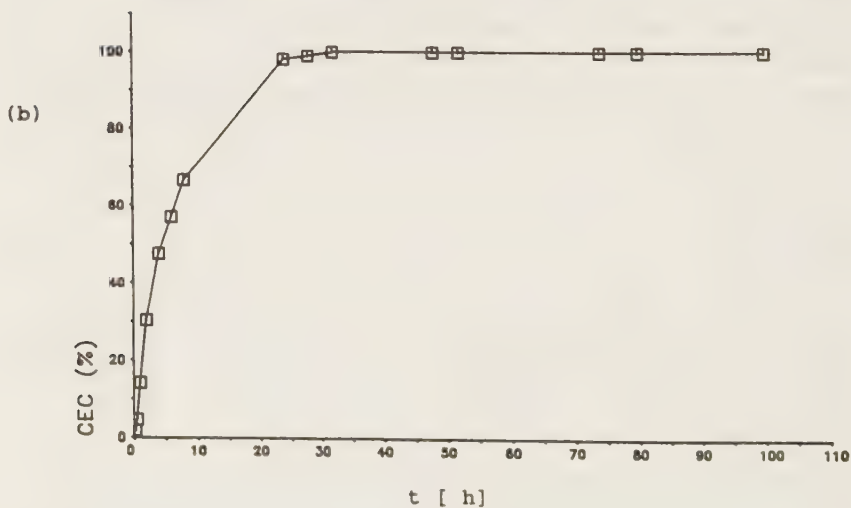
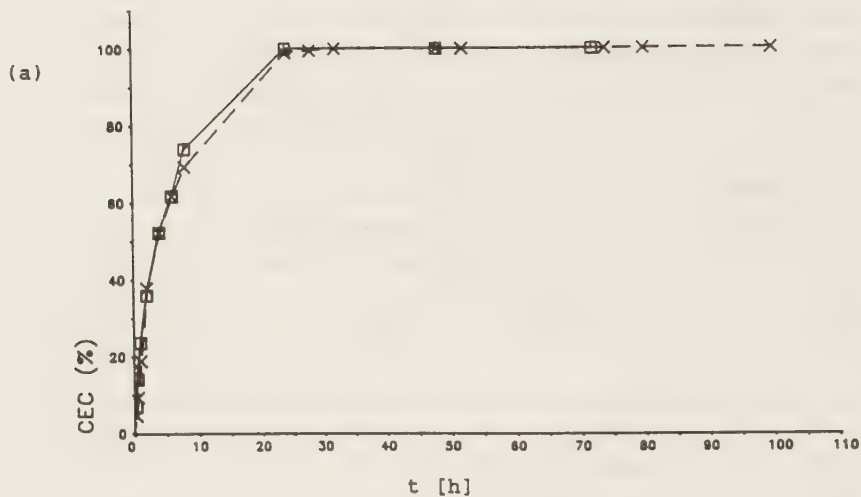


Abb. 9: Eintauch von $\{[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+}$ in Na-Montmorillonit (Lsm.: H_2O) in Abhängigkeit von der Zeit

(a) □ : $R = -CH_3$; x: $R = n-C_6H_{17}$

(b) $R = n-C_{14}H_{29}$

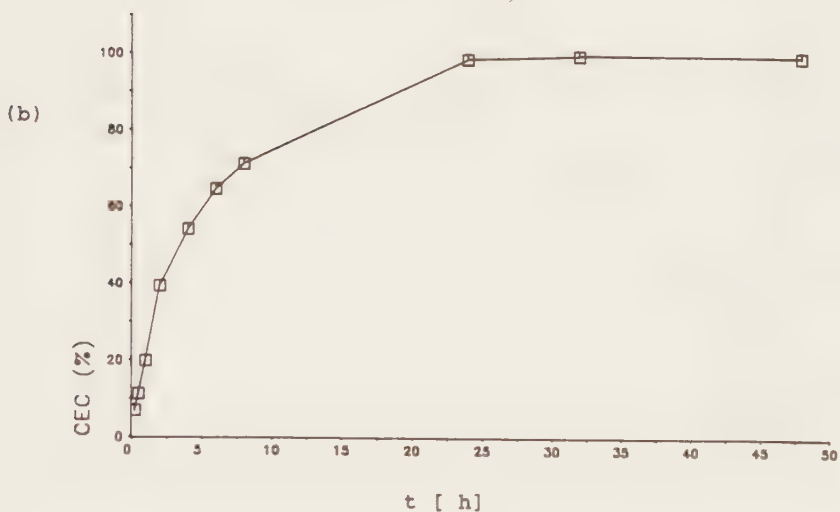
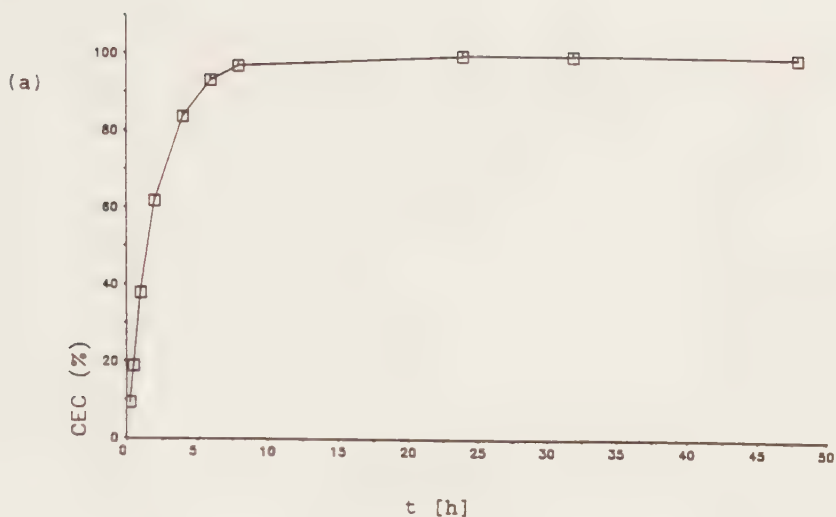


Abb. 10: Eintausch von $[\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]^+$ in Na-Montmorillonit (Lsm.: Methanol) in Abhängigkeit von der Zeit

(a) $\text{R} = \text{n}-\text{C}_8\text{H}_{17}$

(b) $\text{R} = \text{n}-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$

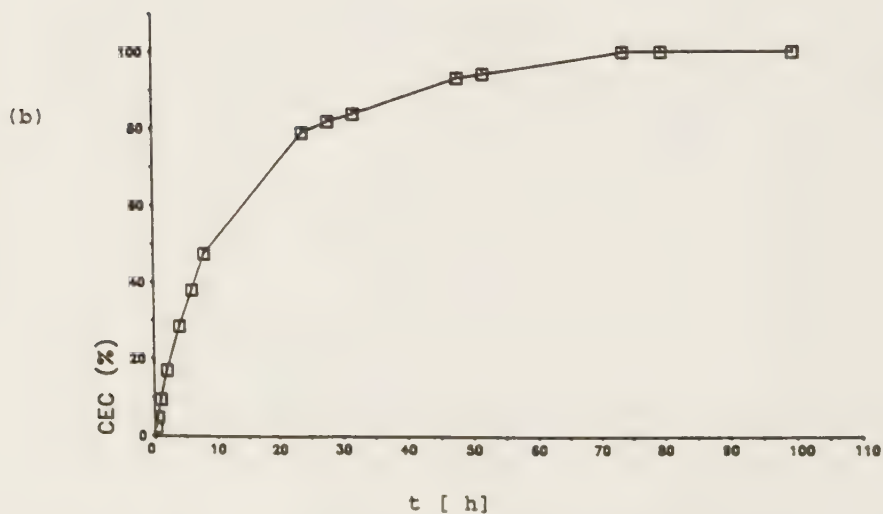
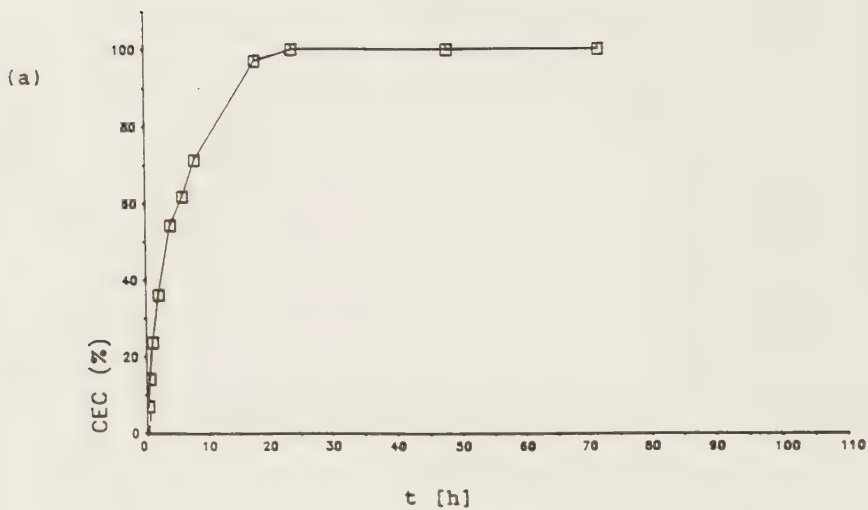


Abb. 11: Eintausch von $\{[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_3]_2\}^{2+}$ (Lsm.: H_2O) (a) und von $\{Cd[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{12}H_{25}]_2\}^{2+}$ (Lsm.: DMSO/ CH_3OH 1:1) (b) in Na-Montmorillonit in Abhängigkeit von der Zeit

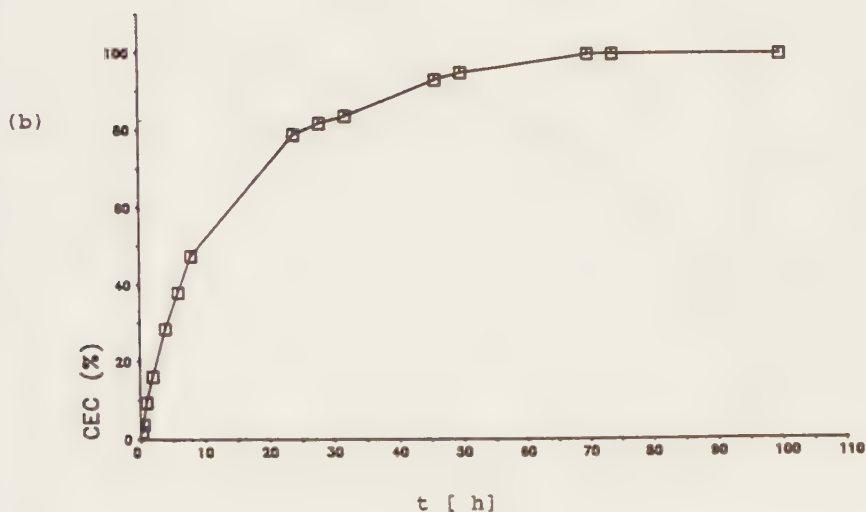
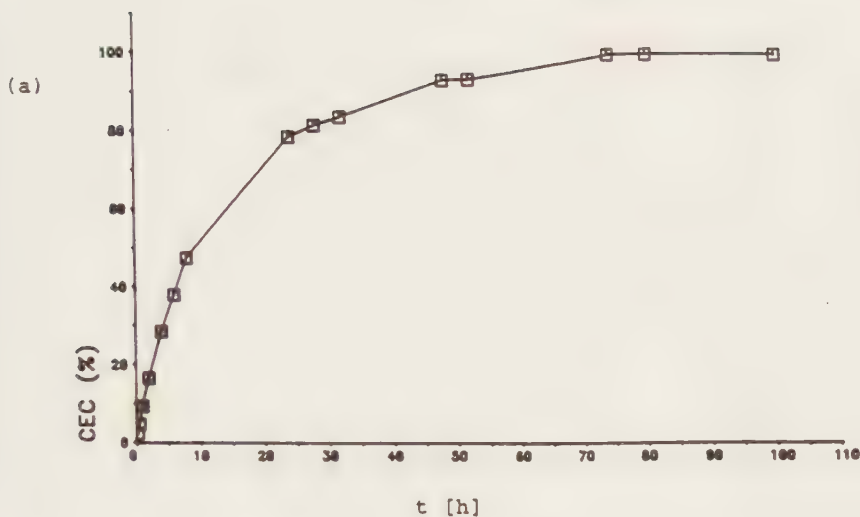


Abb. 12: Eintausch von $[M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2]^{2+}$ in Na-Montmorillonit (Lsm.: CH_3OH) in Abhängigkeit von der Zeit

(a) $M = Cu^{2+}$, $R = n-C_{14}H_{29}$

(b) $M = Co^{2+}$, $R = n-C_{16}H_{33}$

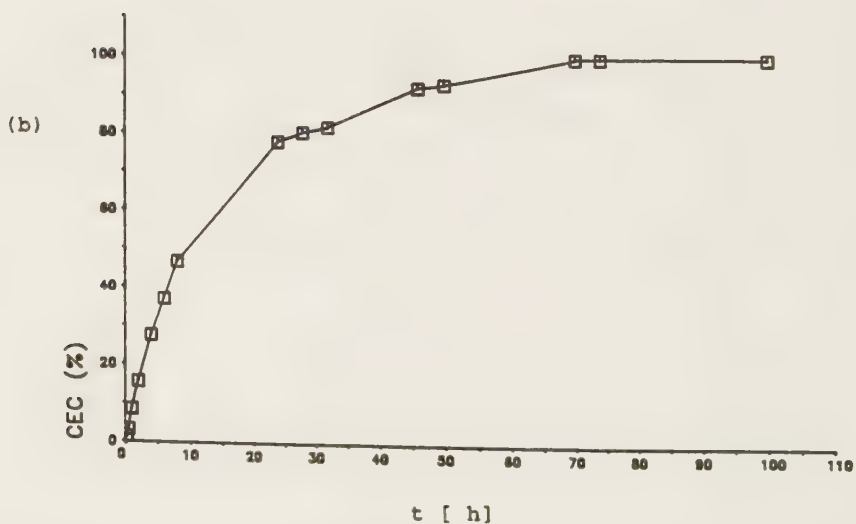
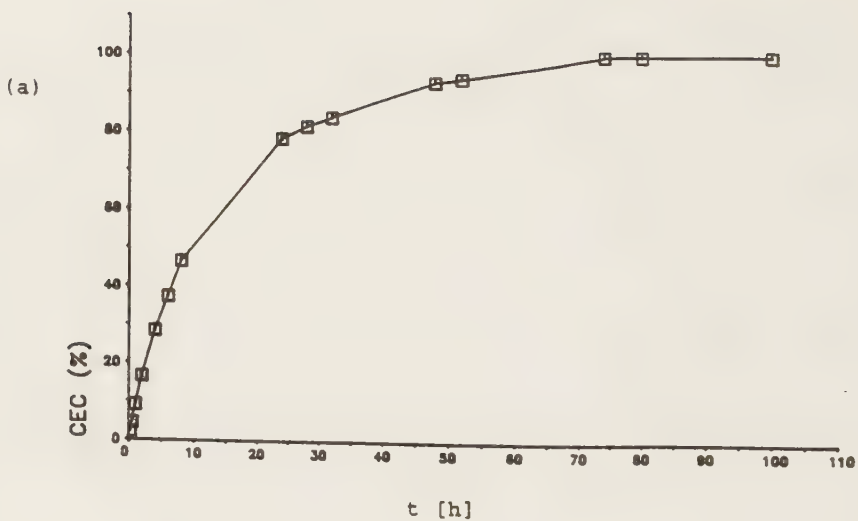


Abb. 13: Eintausch von $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+}$ in Na-Montmorillonit (Lsm.: DMSO) in Abhängigkeit von der Zeit

(a) $M = Hg^{2+}$, $R = n-C_{12}H_{25}$

(b) $M = Pb^{2+}$, $R = n-C_{16}H_{33}$

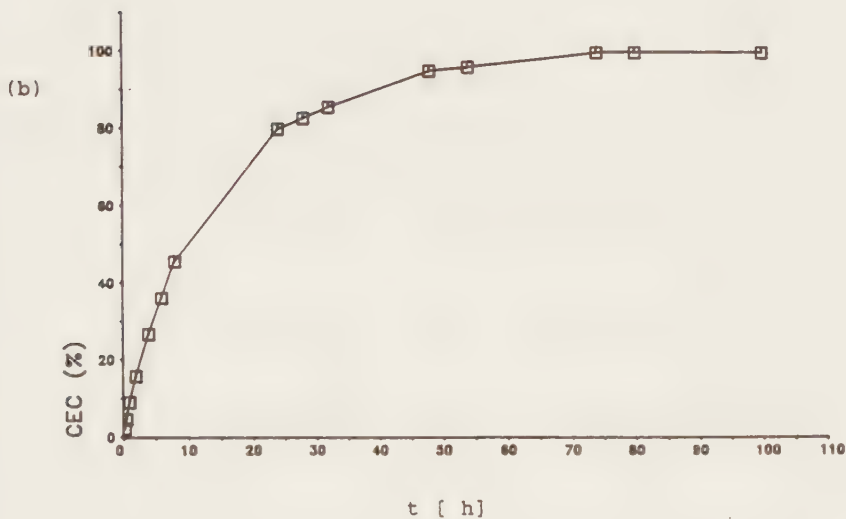
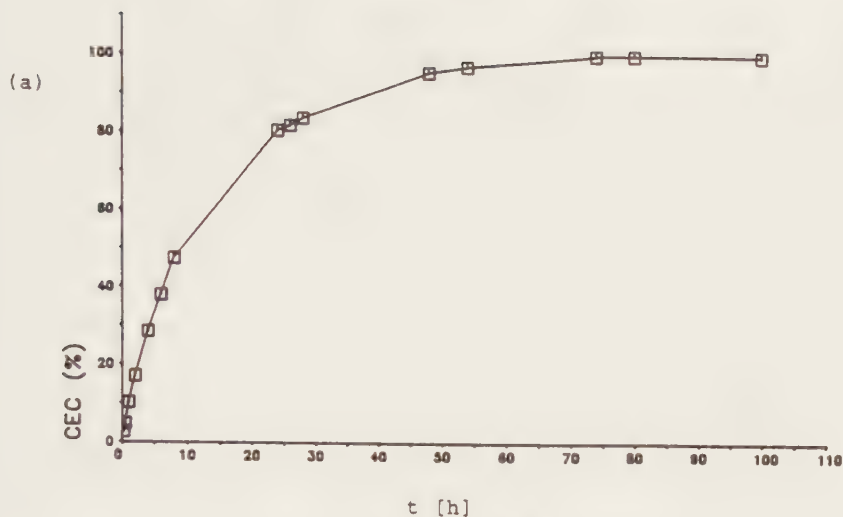


Abb. 14: Eintauch von $\{\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_4\}^{2+}$ in Na-Montmorillonit (Lsm.: CH_3OH) in Abhängigkeit von der Zeit

(a) $\text{R} = \text{n-C}_{10}\text{H}_{21}$

(b) $\text{R} = \text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$

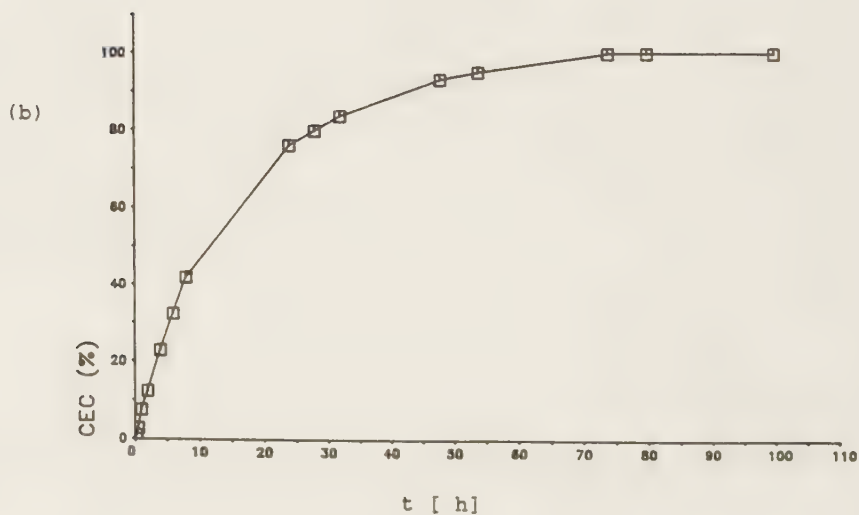
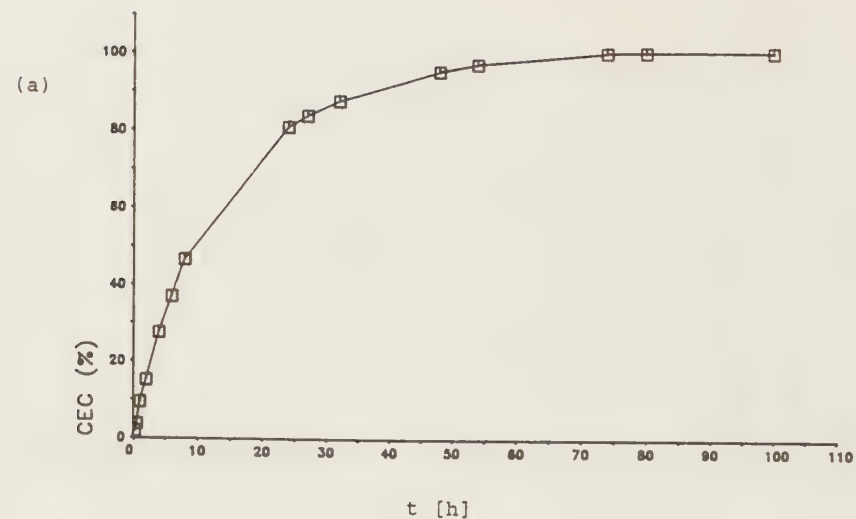


Abb. 15: Eintauch von $\{M_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}^{4+}$ in Na-Montmorillonit (Lsm.: CH_3OH) in Abhängigkeit von der Zeit

(a) $M = Mn^{2+,4+}$, $R = n-C_{12}H_{25}$

(b) $M = Co^{3+}$, $R = n-C_{14}H_{29}$

1.2 Kationeneintauschisothermen

Die Kationeneintauschisothermen mit den 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammonium-ionen (IV) (Abb. 16 und 17) und Bis[2(alkyldimethyl-ammonium)ethyl]disulfid-dikationen (III) (Abb. 18 - 20) verlaufen wesentlich steiler als die der Metall-Mercaptid-Komplexe (V) (Abb. 21 - 26) und der Tetra(mercapto-sulfido-metall) Cluster (Abb. 27 - 32). Lösungsmittelleffekte müssen dabei allerdings auch berücksichtigt werden, da der Kationeneintausch mit den Bis[2(alkyldimethyl-ammonium)ethyl]disulfid-dikationen (III) in wäßriger Lösung erfolgte, mit den Kationen (IV) und den Metall-Mercaptid-Komplexen (V) in Methanol, bzw. wenn das Metallion Cd^{2+} ist, in einem 1:1 Gemisch Methanol/DMSO, bei Hg^{2+} und Pb^{2+} in DMSO, und mit den Tetra(mercapto-sulfido-metall)Clustern (VI) in Methanol.

In Wasser quillt Natriummontmorillonit erheblich stärker als in organischen Lösungsmitteln: d unter H_2O gegen ∞ , unter Methanol ca. 1360 pm, unter DMSO ca. 1380 pm. Für die Durchführung der Versuche wurde der trockene Na-Montmorillonit in die vorgegebene Austauschlösung gegeben. Wenn die Quellung unter dem verwendeten Lösungsmittel rascher erfolgt als die Kationenaustauschreaktion, und dies ist aufgrund der praktischen Erfahrung zu erwarten, sollte der Kationenaustausch unter Wasser erleichtert werden. In diesem Falle wäre auch der Austausch mit sehr großen Kationen mit einer Schichtabstandserniedrigung verknüpft. Hier sollten also kinetische Hemmungen und das Einfrieren metastabiler Zustände vernachlässigbar sein. Unter den anderen Lösungsmitteln ist die Quellung sehr begrenzt. Der vollständige Ionenaustausch führt in den meisten Fällen zu Schichtabständen, die höher sind als die des Na-Montmorillonits unter der entsprechenden Flüssigkeit. Daher ist mit dem Ionenaustausch eine Volumenarbeit verbunden, die zu kinetischen Hemmungen und Pseudogleichgewichten führen könnte. Über den Beitrag der verschiedenen Faktoren liegen kaum Erfahrungen vor. Als Resümee sollte auf alle Fälle verbleiben, daß Wasser als Lösungsmittel die Gleichgewichtseinstellung erleichtert. Dies sollte auch einer der Gründe sein, warum die Kationeneintauschisothermen der "Disulfid"dikationen (III) etwas steiler verlaufen als die der korrespondierenden "Mercap-

tan"kationen (IV). Dazu kommt, daß die in den "Mercaptan"kationen vorhandenen HS-Gruppen relativ sauer sind ($pK_s \approx 7$), so daß in Methanol an Stelle der Kationen teilweise Zwitterionen $[R(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-S]^-$ vorliegen könnten. Dadurch sollte die Aktivität der Kationen erniedrigt sein. Zwitterionen selbst könnten nur als elektrisch neutrale Teilchen intercaliert werden.

In den Isothermen der "Mercaptan"kationen (IV) (Abb. 16 u. 17) sind, ebenso wie in den Isothermen der "Disulfid"dikationen (III) (Abb. 18 u. 19), zwei Wendepunkte angedeutet, die auf eine Zweistufenreaktion hindeuten.

Die experimentelle Fehlergrenze beträgt allerdings $\pm 5\%$, so daß man in einigen Beispielen auch glatte Kurven durchzeichnen könnte (gestrichelte Linien in den Abbildungen 16, 17 und 18).

Die Form der Eintauschisothermen ist teilweise ungewöhnlich. Deshalb erschien es interessant, die Schichtabstände der zu den einzelnen Punkten der Isothermen zugehörigen Montmorillonite röntgenographisch zu untersuchen. Diese Problematik tauchte jedoch erst bei der Auswertung der Isothermen auf. In der Zwischenzeit waren die Proben ausgetrocknet. Sie wurden daher vor Anfertigung der Röntgenaufnahme mit dem Lösungsmittel, in dem der Eintausch durchgeführt worden war, angefeuchtet, so daß die auf der Montmorillonitoberfläche auskristallisierten Salze wieder in Lösung gingen. Bei den Schichtabständen unter der "Gleichgewichtslösung" handelt es sich daher nicht um echte Gleichgewichtslösungen.

Es muß daher keine völlige Übereinstimmung herrschen. Während des Austrocknens (Verdunstung von Lösungsmittel) stellt sich in der anhaftenden Flüssigkeit eine höhere Konzentration ein. Dies kann zur Verschiebung von Austauschgleichgewichten führen, so daß die Röntgendaten nicht mehr dem ursprünglichen Gleichgewichtswert entsprechen, falls irreversible Vorgänge mit im Spiel sind. Wenn der Kationenaustausch streng reversibel verläuft, würden solche Effekte keine Rolle spielen. Eine Reihe der hier verwendeten Kationen haben mehr oder weniger ausgeprägten Tensidcharakter. Mit diesen sind Ionenaustauschreaktionen in der

Regel nicht reversibel. Aus diesem Grunde dürfen die Einzelheiten im Verlauf der beobachteten Schichtabstände mit dem Austauschgrad (vgl. Abb. 31 - 34) nicht überbewertet werden.

Der Zusammenhang zwischen Schichtabständen und Gleichgewichtskonzentrationen ist im Falle der "Mercaptan"kationen (IV) und "Disulfid"dikationen (III) formal dem der Kationeneintauschisothermen sehr ähnlich.

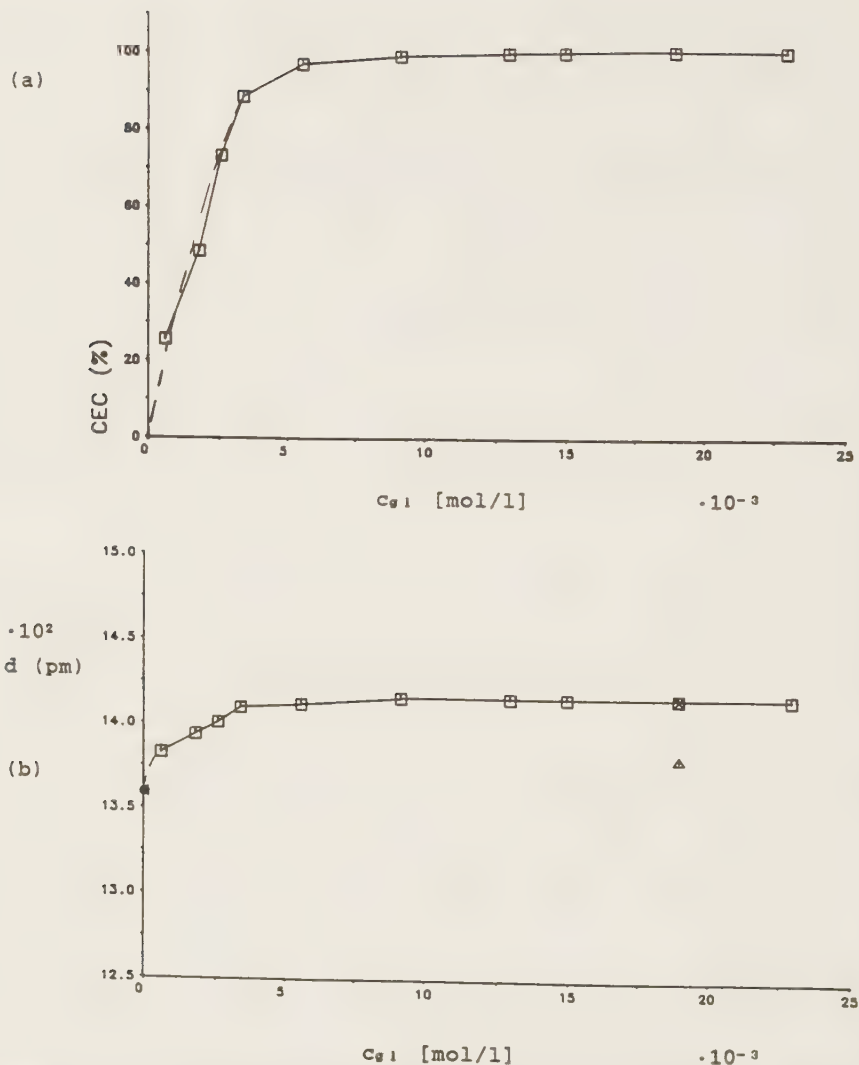


Abb. 16: (a) Eintauchisotherme von $[HS-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 C_8 H_{17}]^+$ in Na-Montmorillonit (Lsm.: abs. Methanol)
 (b) □: Schichtabstände unter den jeweiligen "Gleichgewichtslösungen"; x: Schichtabstand des ausgew. "Mercaptan"montm. unter Methanol; △: Schichtabst. des ausgewaschenen und 30°C HV-getr. "Mercaptan"montm.; ●: Schichtabst. von Na-Montm. unter Methanol

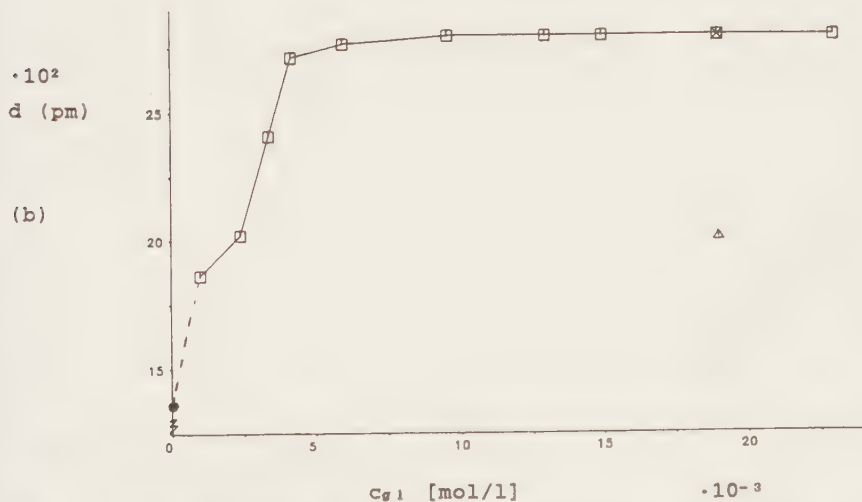
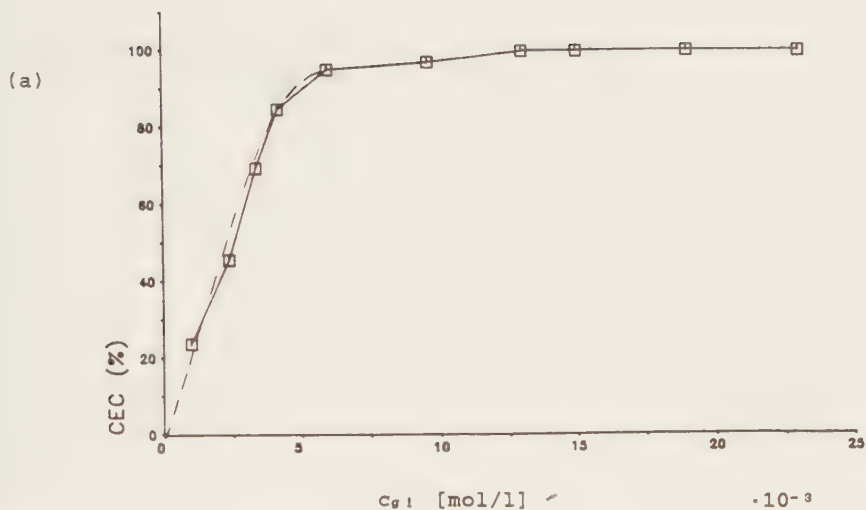


Abb. 17: (a) Eintauschisotherme von $[\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]^+$ in Na-Montmorillonit (Lsm.: abs. Methanol)

(b) $\square$: Schichtabstände unter den jeweiligen "Gleichgewichtslösungen"; x: Schichtabstand des ausgewaschenen "Mercaptan"montm. unter Methanol; Δ : Schichtabst. des ausgewaschenen und 30°C HV-getr. "Mercaptan"montm.; $\bullet$: Schichtabst. von Na-Montm. unter Methanol

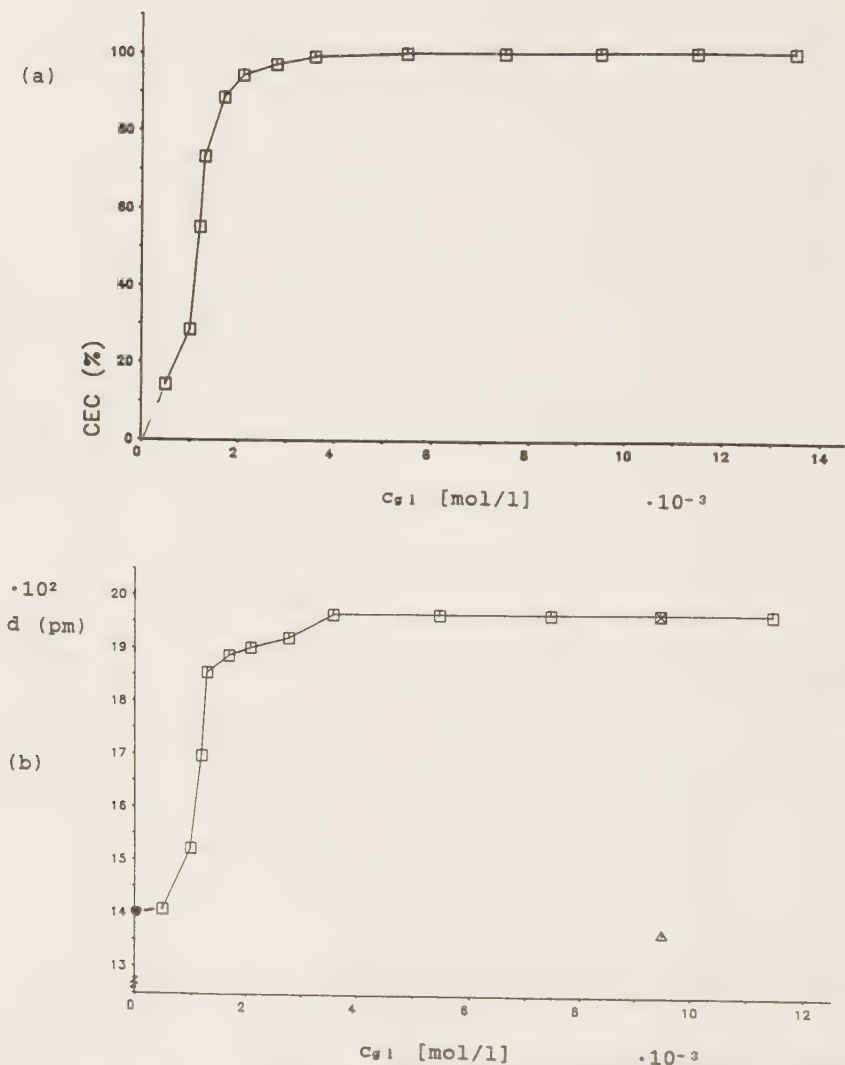


Abb. 18: (a) Eintauchisotherme von $[[\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3)_3]_2]^{2+}$ in Na-Montmorillonit (Lsm.: H_2O)
 (b) □: Schichtabstände unter den jeweiligen "Gleichgewichtslösungen"; x: Schichtabst. des ausgewaschenen "Disulfid"montm. unter H_2O ; Δ: Schichtabst. des ausgewaschenen und 65°C HV-getr. "Disulfid"montmorillonits

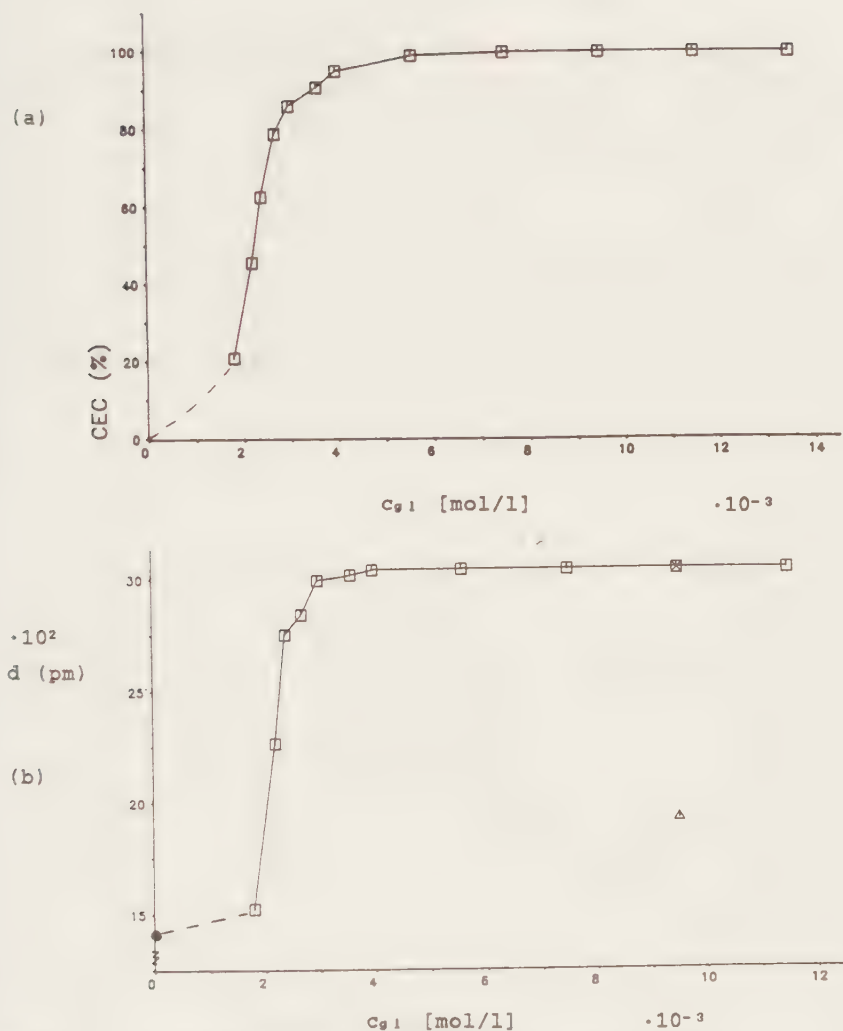


Abb. 19: (a) Eintauschisotherme von

$[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{12}H_{25}]_2^{2+}$ in Na-Montmorillonit (Lsm.: H_2O)

(b) $\square$: Schichtabstände unter den jeweiligen "Gleichgewichtslösungen"; $\times$: Schichtabst. des ausgewaschenen "Disulfid"montm. unter H_2O ; Δ : Schichtabst. des ausgewaschenen und $65^\circ C$ HV-getr. "Disulfid"montmorillonits

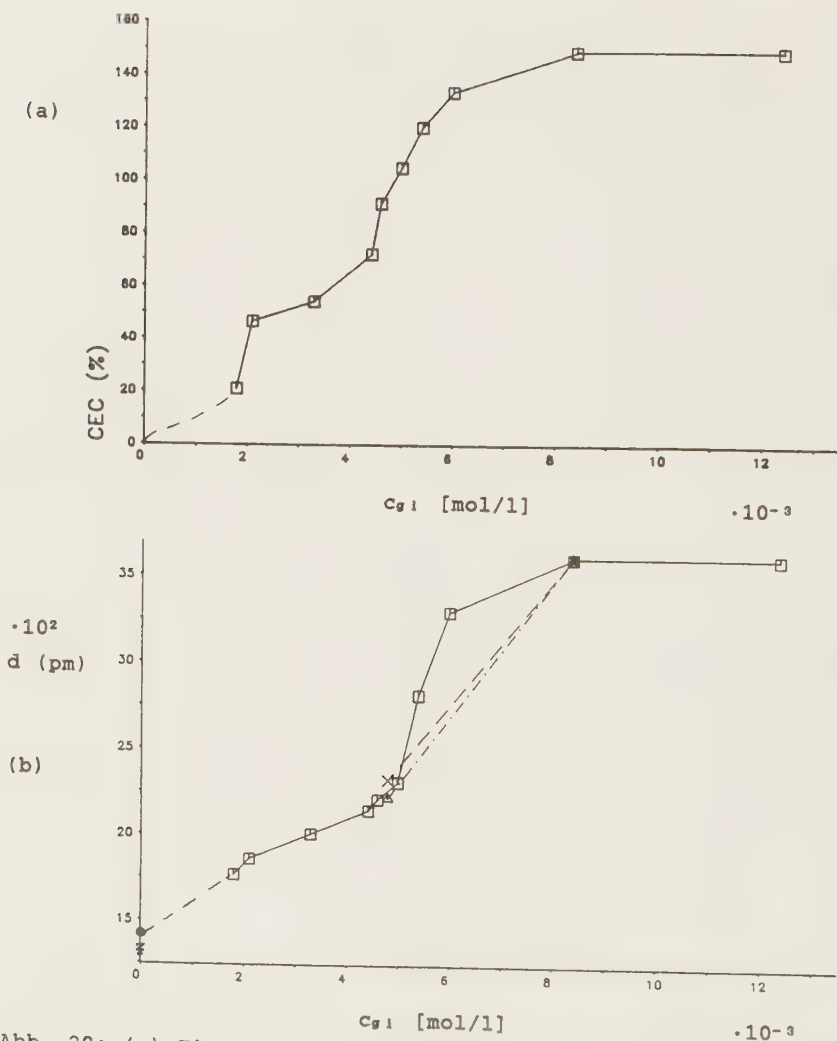


Abb. 20: (a) Eintauchisotherme von $[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{16}H_{33}]_2^{2+}$ in Na-Montmorillonit (Lsm.: H_2O /Methanol 4:1)

(b) □: Schichtabstände unter den jeweiligen "Gleichgewichtslösungen"; x: Schichtabst. des ausgewaschenen "Disulfid"montm. unter H_2O ; Δ: Schichtabst. des ausgewaschenen und $65^\circ C$ HV-getr. "Disulfid"montmorillonits

Die Kationeneintauschisothermen der Metall-Mercaptid-Komplexe (V) (Abb. 22 - 26) verlaufen wesentlich flacher als die der oben diskutierten Verbindungen; diese Metall-Komplexe sind sperriger gebaut; sie werden deshalb aus verdünnten Lösungen nicht so gut eingetauscht.

Von den Kobalt- und Kupfer-Mercaptid-Komplexen wird bei gleichen Ausgangskonzentrationen wesentlich mehr eingetauscht als von den korrespondierenden Quecksilber- und Blei-Mercaptid-Komplexen (vgl. Abb. 21). Der Unterschied könnte darauf beruhen, daß unterschiedliche Lösungsmittel verwendet wurden.

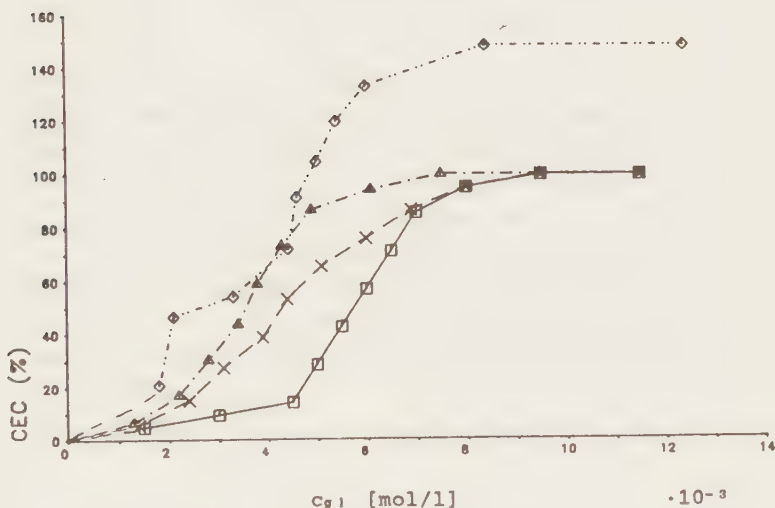


Abb. 21: Eintauschisothermen von $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{16}H_{33}]_2\}^{2+}$ in Na-Montmorillonit: $\square$: M = Cd, Lsm. = DMSO/Methanol 1:1; $\times$: M = Pb, Lsm. = DMSO; $\triangle$: M = Co, Lsm. = Methanol; $\diamond$: $\{[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{16}H_{33}]_2\}^{2+}$, Lsm. = H₂O/Methanol 4:1

Vergleicht man den Eintausch des Kobalt-Mercaptid-Komplexes mit R = n-Hexadecyl- (Abb. 22) mit dem der korrespondierenden Blei- und Cadmium-Mercaptid-Komplexe (Abb. 26 u. 24), so stellt man

fest, daß 50%iger Kationeneintausch beim Kobalt-Mercaptid-Komplex schon bei einer Gleichgewichtskonzentration von $3,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l erreicht wird, beim Blei-Mercaptid-Komplex von $4,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l, beim Cadmium-Mercaptid-Komplex dagegen erst bei etwa $5,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Mit dem korrespondierenden "Disulfid"-dikation wird bereits bei einer Gleichgewichtskonzentration von $1,9 \cdot 10^{-3}$ mol/l 50%iger Eintausch erreicht.

Im Gegensatz zu den Metall-Mercaptid-Komplexen ermöglicht beim "Disulfid"-dikation mit $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ in der Ammoniumgruppe eine 0,016 molare Ausgangslösung eine über die Kationeneintauschkapazität hinausgehende Intercalation von $\{[-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]_2\}^{2+} (\text{Br}^-)_2$ - "Molekülen" (Ionenpaaren). Bei Verwendung einer 0,020 bis 0,024 molaren Ausgangslösung wird durch diese Intercalation die CEC sogar um ca. 50 % überschritten (der Eintausch erfolgte in einem 4 : 1 H_2O /Methanol-Gemisch).

Der Cadmium-Mercaptid-Komplex liefert eine Isotherme mit besonders stark ausgeprägtem S-Charakter. Erst ab einer Konzentration von 8,0 mmol/l erfolgt der Eintausch genauso stark wie beim korrespondierenden Kobalt-Mercaptid-Komplex.

Die Quecksilber- und Blei-Mercaptid-Komplexe zeigen keine so ausgeprägte "Anlaufphase" (S-Form); der Kationeneintausch erfolgt von Anfang an ziemlich gleichmäßig, jedoch in etwas geringerem Ausmaß als bei den korrespondierenden Kobalt- und Kupfer-Mercaptid-Komplexen. Vermutlich liegt die Ursache dafür in den unterschiedlichen Lösungsmitteln.

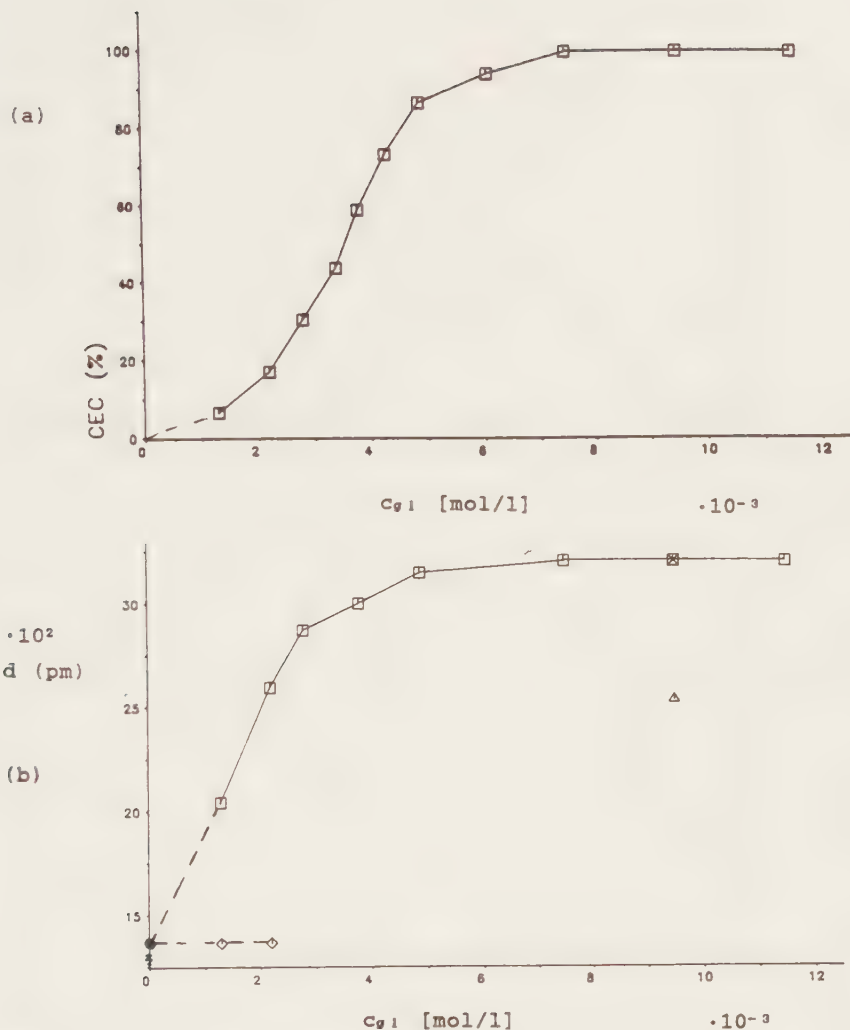


Abb. 22: (a) Eintauschisotherme von $\{Co[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{16}H_{33}]_2\}^{2+}$ in Na-Montmorillonit (Lsm.: abs. Methanol)
 (b) □, ◇: Schichtabstände unter den jeweiligen "Gleichgewichtslösungen"; x: Schichtabst. des ausgewaschenen Co-Mercaptid-Montm. unter Methanol; △: Schichtabst. des ausgewaschenen und 30°C HV-getr. Kobalt-Mercaptid-Montm.; ●: Schichtabst. von Na-Montm. unter Methanol

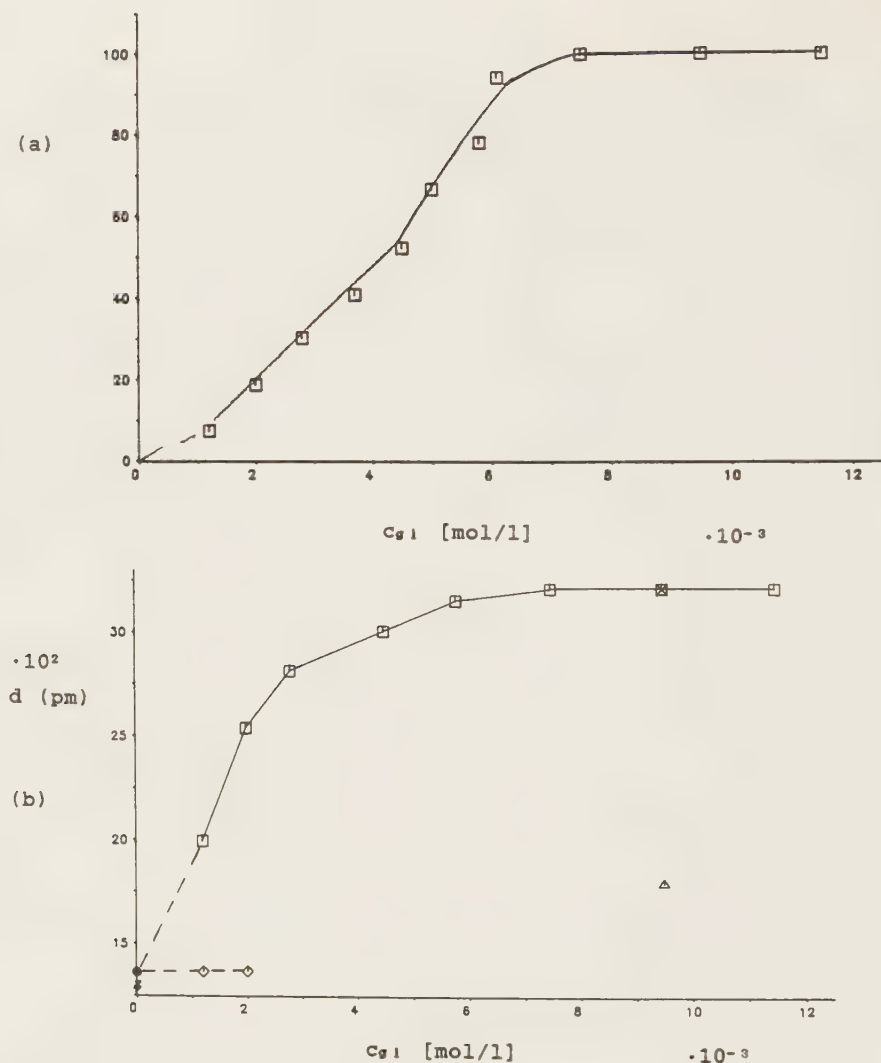


Abb. 23: (a) Eintauchisotherme von $[\text{Cu}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{14}\text{H}_{29}]_2]^{2+}$ in Na-Montmorillonit (Lsm.: abs. Methanol)
 (b) □◇: Schichtabstände unter den jeweiligen "Gleichgewichtslösungen"; x: Schichtabst. des ausgewaschenen Cu-Mercaptid-Montm. unter Methanol; Δ: Schichtabst. des ausgewaschenen und 30°C HV-getr. Kupfer-Mercaptid-Montm.; ●: Schichtabst. von Na-Montm. unter Methanol

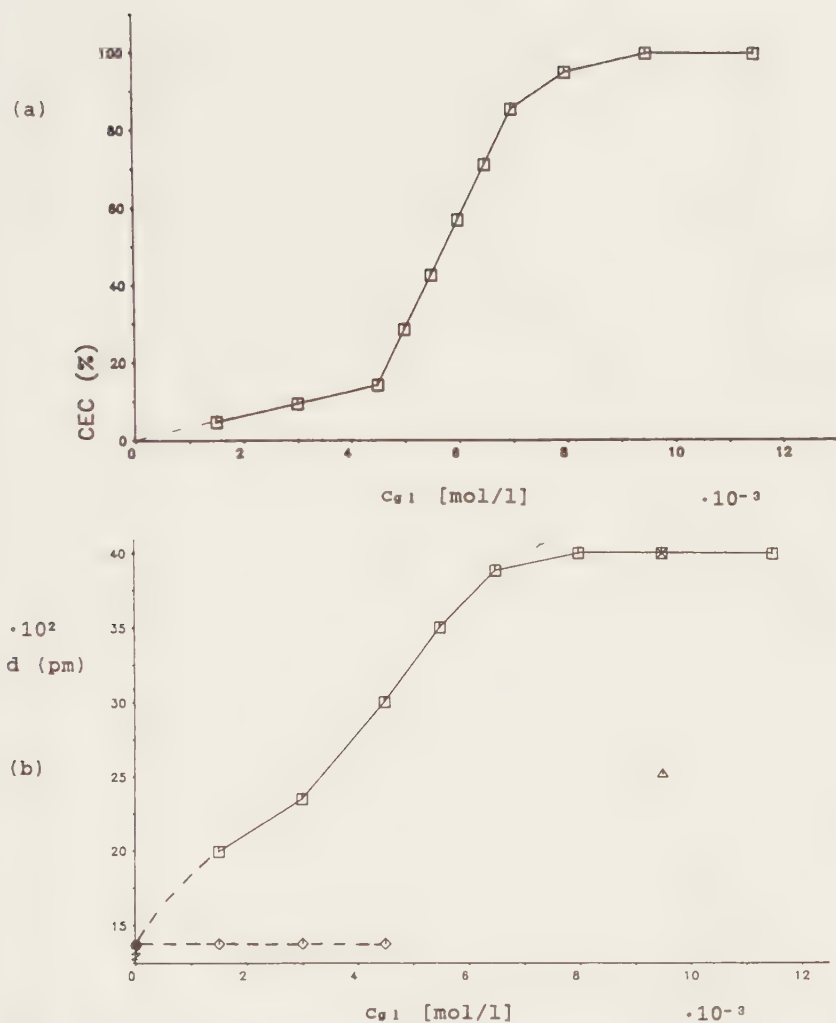


Abb. 24: (a) Eintauchisotherme von $[Cd[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{16}H_{33}]_2]^{2+}$ in Na-Montmorillonit (Lsm.: Methanol/DMSO 1:1)
 (b) $\square, \diamond$: Schichtabstände unter den jeweiligen "Gleichgewichtslösungen"; x: Schichtabst. des ausgewaschenen Cd-Mercaptid-Montm. unter Methanol/DMSO; Δ : Schichtabst. des ausgew. und 65°C HV-getr. Cd-Mercaptid-Montm.; $\bullet$: Schichtabst. von Na-Montm. unter DMSO

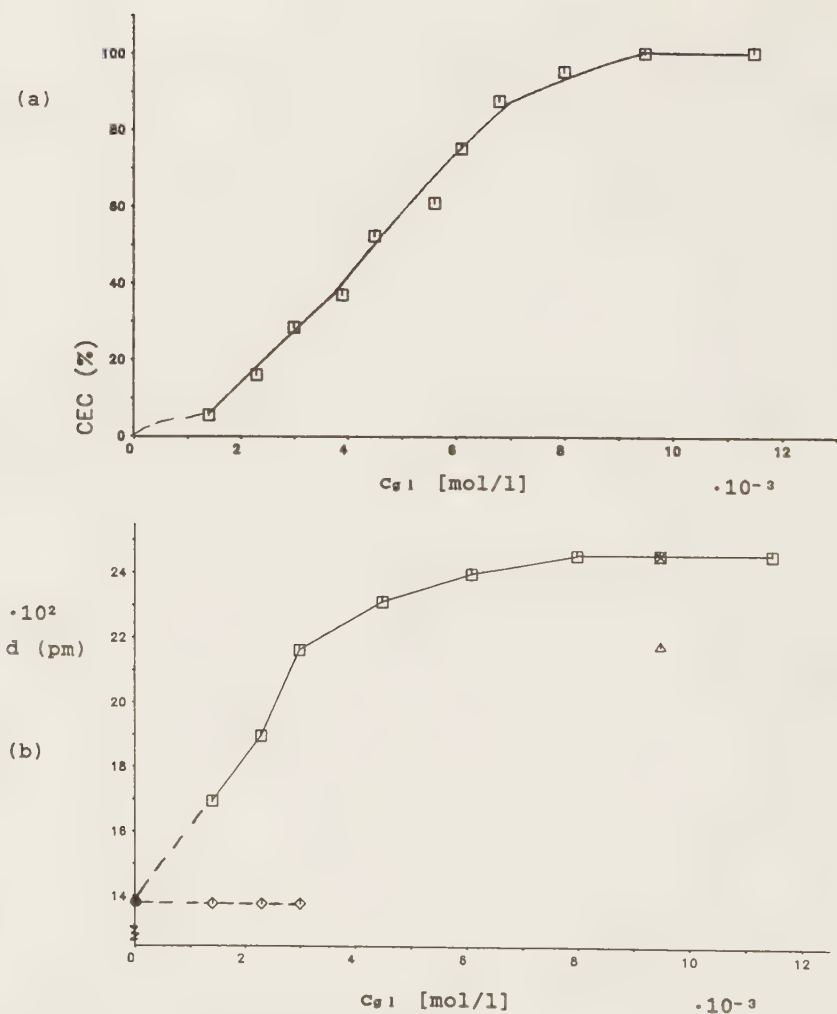


Abb. 25: (a) Eintauchisotherme von $\text{Hg}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{14}\text{H}_{29}]_2^{2+}$ in Na-Montmorillonit (Lsm.: DMSO)
 (b) □: Schichtabstände unter den jeweiligen "Gleichgewichtslösungen"; x: Schichtabst. des ausgewaschenen Hg-Mercaptid-Montm. unter DMSO; Δ: Schichtabst. des ausgewaschenen und 65°C HV-getr. Hg-Mercaptid-Montm.; ●: Schichtabst. von Na-Montm. unter DMSO

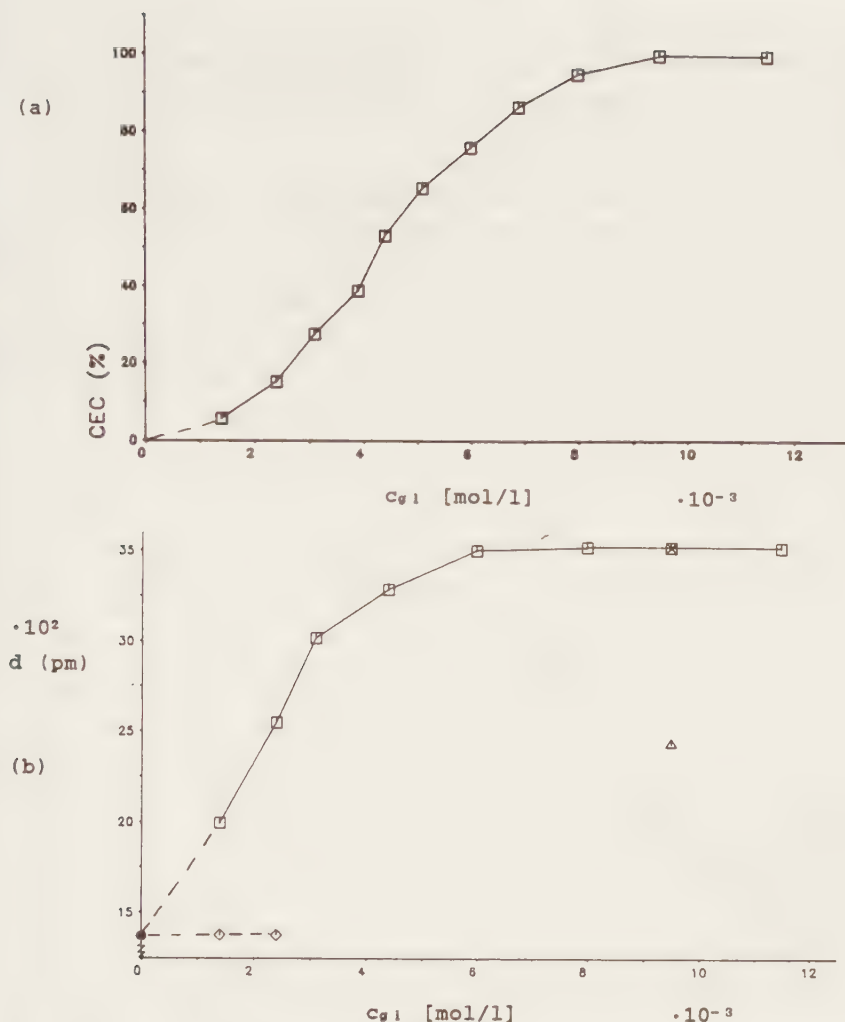


Abb. 26: (a) Eintauchisotherme von $[Pb[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{16}H_{33}]_2]^{2+}$ in Na-Montmorillonit (Lsm.: DMSO)
 (b) $\square \diamond$: Schichtabstände unter den jeweiligen "Gleichgewichtslösungen"; x: Schichtabst. des ausgewaschenen Pb-Mercaptid-Montm. unter DMSO; Δ : Schichtabst. des ausgewaschenen und 65°C HV-getr. Pb-Mercaptid-Montm.; $\bullet$: Schichtabst. von Na-Montm. unter DMSO

Tetra(mercapto-sulfido-metall)Dikationen (VI) werden bei niedrigen Konzentrationen in stärkerem Maße eingetauscht als die korrespondierenden einfachen Metall-Mercaptid-Dikationen (V). Bei höherer Konzentration gleichen sich die Eintauschisothermen immer mehr an. Die Cluster-Dikationen (VI) sind wesentlich größer als die korrespondierenden Kationen (V); sie sollten daher nach allgemeiner Erfahrung von Montmorillonit stärker adsorbiert und in den Schichtzwischenraum eingebaut werden.

Ein Vergleich der Tetra(mercapto-sulfido-eisen)Cluster zeigt, daß zwischen den Clusterdikationen mit $R = n\text{-Dodecyl-}$, $n\text{-Tetradecyl-}$ und $n\text{-Hexadecyl-}$ kaum ein Unterschied in ihren Eintausch-eigenschaften besteht.

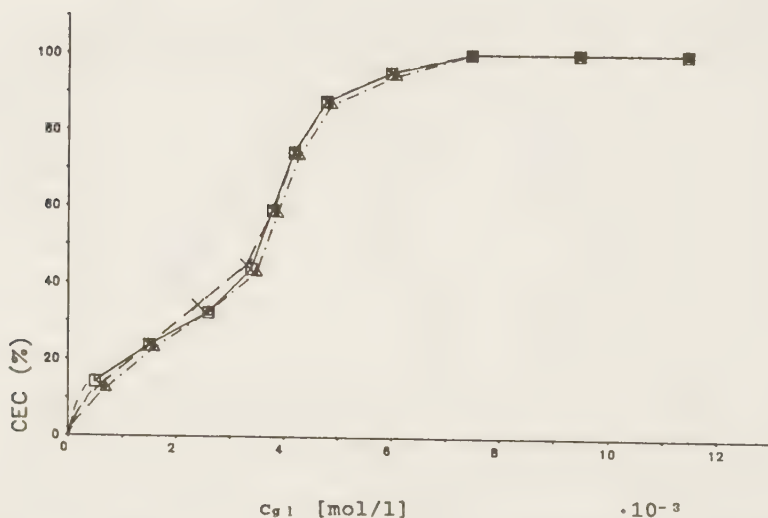


Abb. 27: Eintauschisothermen von $\{\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_4\}^{2+}$ in Na-Montmorillonit (Lsm.: abs. Methanol)

□: $R = n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$; x: $R = n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$; △: $R = n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$

Bereits 20 - 25 % der Cluster-Dikationen, die maximal eingetauscht werden können, bewirken eine erhebliche Schichtaufweitung. Die sperrigen Cluster beanspruchen offenbar sehr viel Platz. Zunächst sind wohl große Lücken zwischen den Cluster-Di-

kationen vorhanden, die von Lösungsmittelmolekülen weitgehend ausgefüllt werden. Ein Vergleich der Schichtabstände unter den Gleichgewichtslösungen mit denen der ausgewaschenen und in Methanol gequollenen Cluster-Montmorillonite zeigt, daß die Schichtabstände identisch sind. Die ausgewaschenen trockenen Cluster-Montmorillonite liefern dagegen in der Regel wesentlich niedrigere Schichtabstände. Dies bedeutet, daß zum Teil erhebliche Mengen an Lösungsmittelmolekülen mit in den Schichtzwischenraum aufgenommen werden.

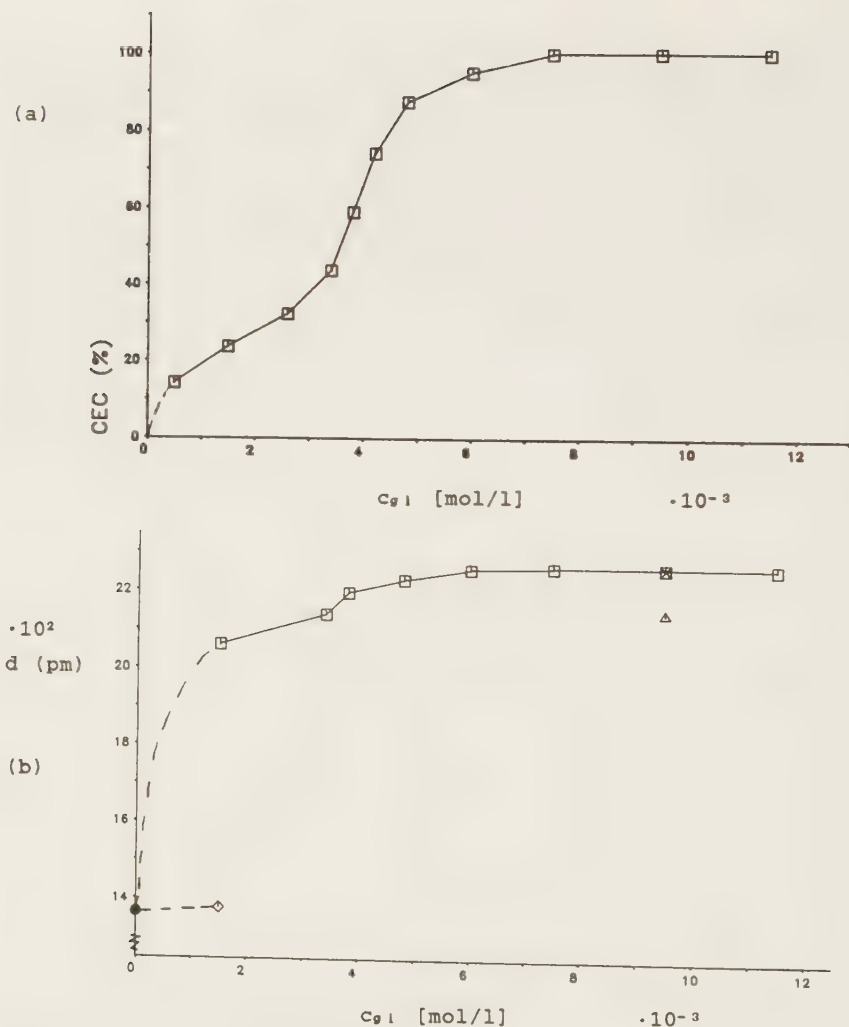


Abb. 28: (a) Eintauschisotherme von $\{\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}]_4\}^{2+}$ in Na-Montmorillonit (Lsm.: abs. Methanol)
 (b) □◇: Schichtabstände unter den jeweiligen "Gleichgewichtslösungen"; x: Schichtabst. des ausgewaschenen Cluster-Montm. unter Methanol; Δ: Schichtabst. des ausgewaschenen und 30°C HV-getr. Cluster-Montmorillonits; ●: Schichtabst. von Na-Montm. unter Methanol

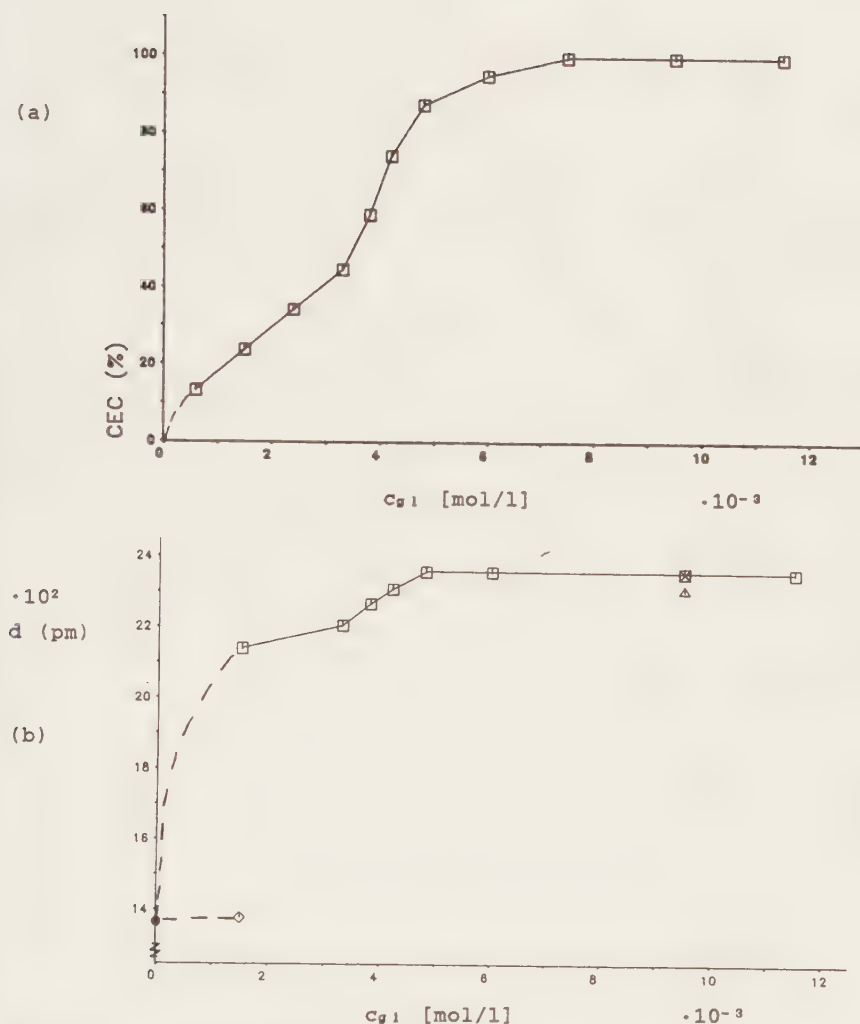


Abb. 29: (a) Eintauschisotherme von

$[\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{14}\text{H}_{29}]_4]^{2+}$ in
Na-Montmorillonit (Lsm.: abs. Methanol)

(b) ◇◇: Schichtabstände unter den jeweiligen "Gleichgewichts-
lösungen"; x: Schichtabst. des ausgewaschenen
Cluster-Montm. unter Methanol; Δ: Schichtabst. des
ausgewaschenen und 30°C HV-getr. Cluster-Montmoril-
lonits; ●: Schichtabst. von Na-Montm. unter Methanol

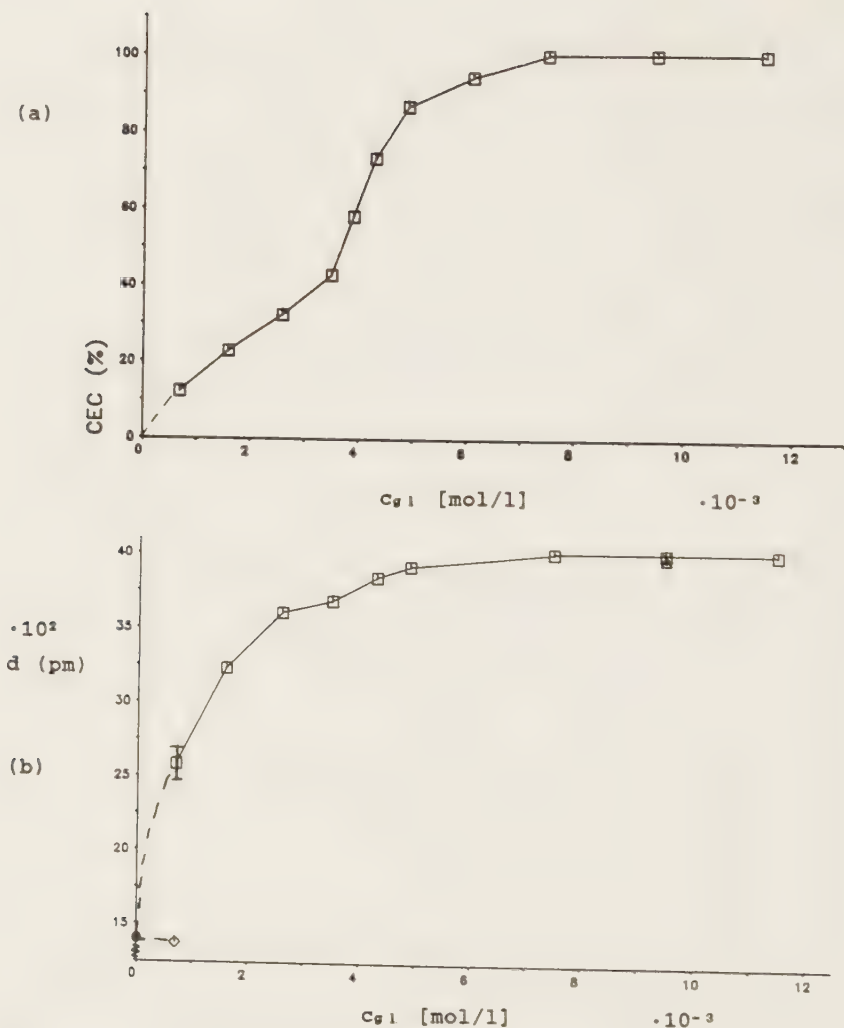


Abb. 30: (a) Eintauschisotherme von $[\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]_4]^{2+}$ in Na-Montmorillonit (Lsm.: abs. Methanol)
 (b) □◇: Schichtabstände unter den jeweiligen "Gleichgewichtslösungen"; x: Schichtabst. des ausgewaschenen Cluster-Montm. unter Methanol; Δ: Schichtabst. des ausgewaschenen und 30°C HV-getr. Cluster-Montmorillonits; ●: Schichtabst. von Na-Montm. unter Methanol

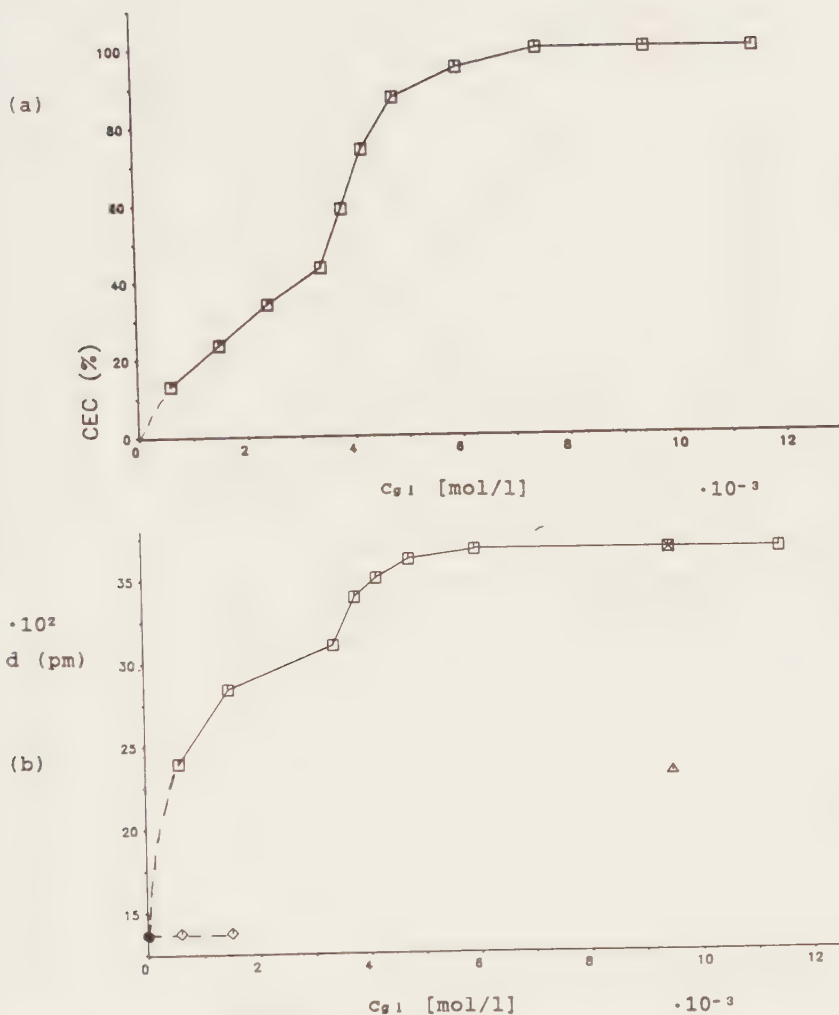


Abb. 31: (a) Eintauschisotherme von $\{\text{Co}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]_4\}^{2+}$ in Na-Montmorillonit (Lsm.: abs. Methanol)
 (b) □◇: Schichtabstände unter den jeweiligen "Gleichgewichtslösungen"; x: Schichtabst. des ausgewaschenen Cluster-Montm. unter Methanol; △: Schichtabst. des ausgewaschenen und 30°C HV-getr. Cluster-Montmorillonits; ●: Schichtabst. von Na-Montm. unter Methanol

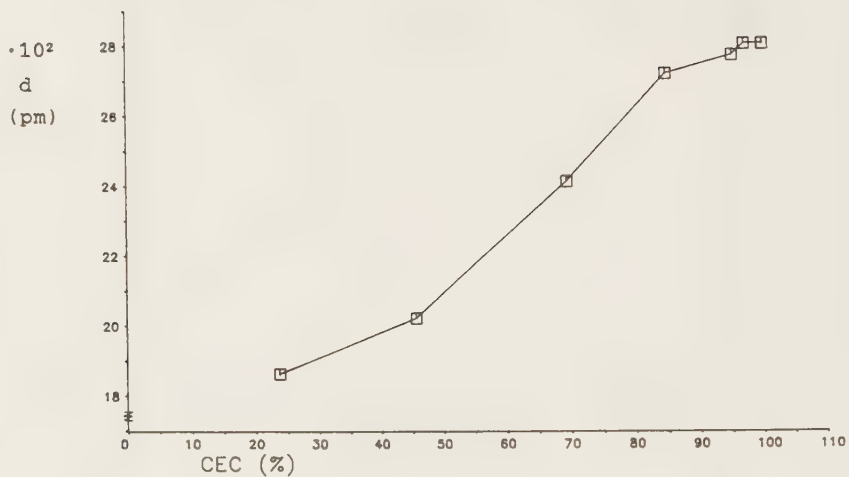


Abb. 32: Schichtabstände in Abhängigkeit von der CEC

$[\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]$ {Montmorillonit}

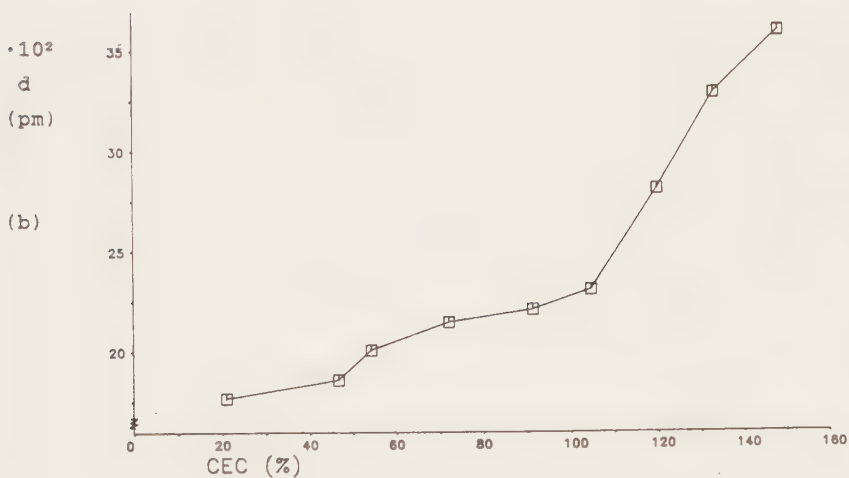
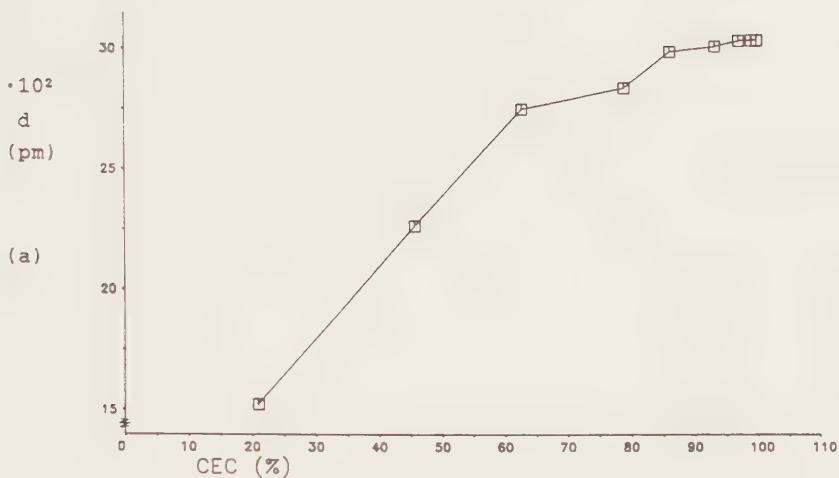


Abb. 33: Schichtabstände in Abhängigkeit von der CEC

a: $\{ [-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 C_{12}H_{25}]_2 \}$ {Montmorillonit}

b: $\{ [-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 C_{16}H_{33}]_2 \}$ {Montmorillonit}

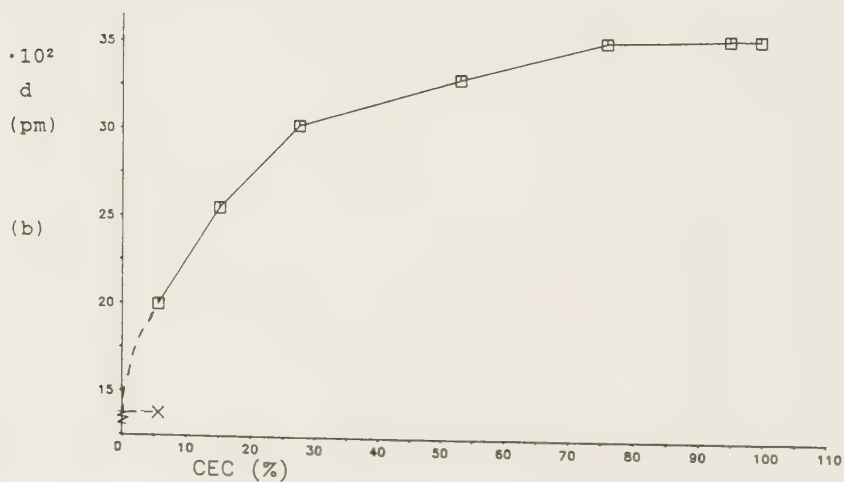
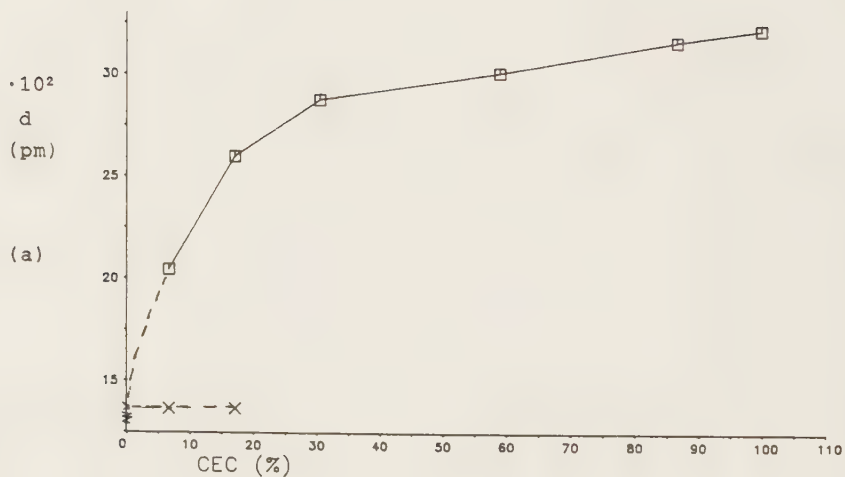


Abb. 34: Schichtabstände in Abhängigkeit von der CEC

a: $\{\text{Co}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]_2\}$ {Montmorillonit}

b: $\{\text{Pb}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]_2\}$ {Montmorillonit}

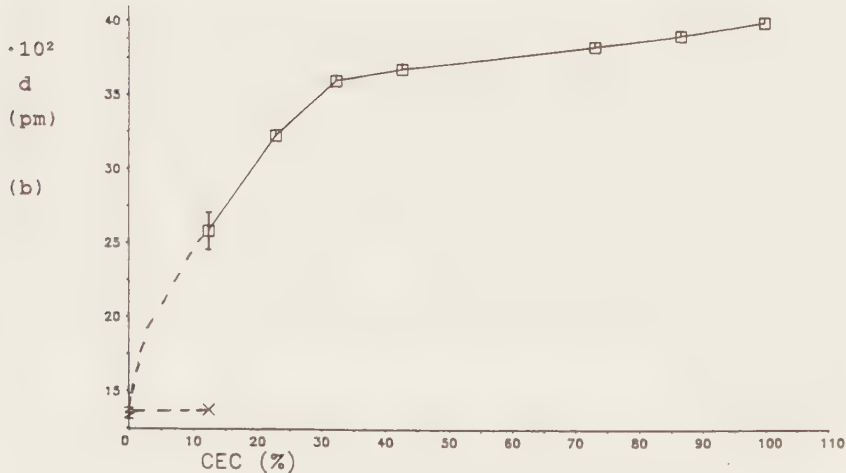
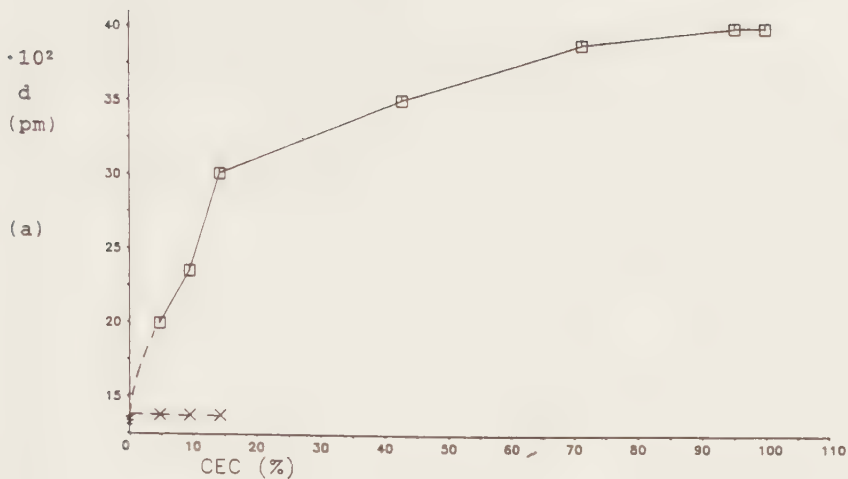


Abb. 35: Schichtabstände in Abhängigkeit von der CEC

a: $\{ \text{Cd}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]_2 \}$ {Montmorillonit}

b: $\{ \text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]_4 \}$ {Montmorillonit}

1.3 Diskussion der Ergebnisse des Kationeneintausches

Im Gegensatz zu vielen anderen Montmorillonitproben wurden im vorliegenden Falle zum Teil ungewöhnliche Kationeneintauschisothermen erhalten.

Sie lassen sich formal durch drei Typen charakterisieren:

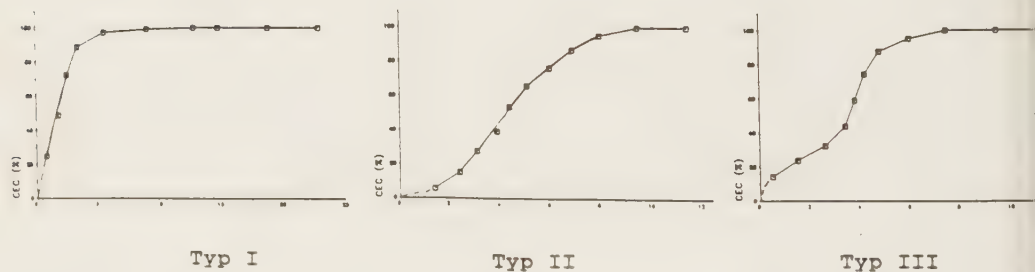


Abb. 36: Typ I: Beispiel $[\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{C}_{16}\text{H}_{33}]^+$
 Typ II: Beispiel $[\text{Pb}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{C}_{16}\text{H}_{33}]_2]^{2+}$
 Typ III: Beispiel $[\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{C}_{12}\text{H}_{25}]_4]^{2+}$

Typ I tritt bei den "Disulfid"dikationen und "Mercaptan"kationen auf, während Typ II typisch für die Metall-Mercaptide ist. Bei ihm ist eine lange Anlaufphase vorhanden und ein klarer Wendepunkt in der Isotherme (S-Form). Im Typ III, der bei den Clusterdikationen gefunden wurde, sind deutlich zwei Wendepunkte zu erkennen. Das Reaktionsverhalten muß hier also komplizierter sein.

Typ I:

Die Eintauschisothermen der "Disulfid"dikationen und "Mercaptan"kationen zeigen annähernd die Form einer "Langmuir"isotheimer. Ob der angedeutete Wendepunkt im unteren Bereich der Isotherme reell ist, oder nur durch experimentelle Ungenauigkeiten vorgetäuscht wird, ist unentschieden.

Die $[-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2]^{2+}$ -Ionen werden offenbar am stärkste gebunden, denn sie führen bei einer wesentlich niedrigeren

Gleichgewichtskonzentration zu quantitativem Eintausch als die "Disulfid"dikationen mit längeren n-Alkylresten oder die "Mercaptan"kationen.

Obwohl das $[\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_8\text{H}_{17}]^+-\text{Ion}$ sterisch nicht besonders anspruchsvoll ist und mit seinem Eintausch kaum eine Schichtaufweitung einhergehen muß, ist eine höhere Gleichgewichtskonzentration für quantitativen Eintausch erforderlich als beim $\{[-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\}^{2+}-\text{Ion}$. Die "Mercaptan"kationen könnten teilweise zwitterionisch ($[-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]^+$) vorliegen; sie würden in diesem Falle nicht so fest an die Montmorillonitschichten gebunden, weil sie formal "neutrale" Intercalatomoleküle sein könnten. Die Protonen könnten sowohl von Methanol, das als Lösungsmittel verwendete wurde, als auch von Wasser, das wohl in Spuren vorhanden ist, übernommen werden. $\text{CH}_3\text{OH}_2^+-$ und H_3O^+- Ionen könnten mit den $[\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]^+-$ Ionen um die negativen Zentren der Montmorillonitschichten konkurrieren.

Typ II:

Alle Eintauschisothermen von Metall-Mercaptid-Dikationen entsprechen dem Typ II und sind typisch S-förmig. Es ist eine beträchtliche Anlaufphase vorhanden. Natürlich könnte auch hier ein zweiter Wendepunkt bei ganz niedrigen Eintauschgraden vorliegen. Er läßt sich allerdings experimentell im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht erfassen, obwohl er sehr wahrscheinlich ist, denn für den Ionenaustausch an der äußeren Oberfläche der Kristalle sollten keinerlei Hemmungen auftreten.

Bei einem Austausch von nur 5 - 10 % treten bereits Röntgeninterferenzen, die von einer starken Aufweitung des Schichtengitters herrühren, auf. Dies bedeutet, daß austauschfähige Metall-Mercaptid-Dikationen im Schichtzwischenraum sein müssen, obwohl die geringe Menge noch vollständig an der äußeren Oberfläche Platz hätte. Bei einer etwas höheren Gleichgewichtskonzentration mit Austauschgraden von 12 - 18 % steigt der Schichtabstand des umgesetzten Anteils noch weiter an; daneben liegt aber immer noch ein größerer Anteil des Montmorillonits in einer Form vor, welche den Schichtabstand des Ausgangsmontmorillonits liefert. Dies gilt bei einigen Beispielen auch noch für Umsetzungsgrade

von 20 - 25 %. Erst bei noch höheren Umsatzgraden wird dann die Probe wieder einphasig mit sehr hohen Schichtabständen.

Typ III:

Die Eintauschisothermen der Tetra(mercapto-sulfido-eisen)Cluster zeigen keine so ausgeprägte Anlaufphase. Sie entsprechen dem Typ III. Es könnte sich aber auch um zwei sich überlagernde Reaktionen handeln. Die eine davon müßte dem Typ I entsprechen mit einem Sättigungswert von maximal 20 % der CEC; für die zweite müßte man einen Verlauf nach Typ II annehmen.

Zur Deutung der Kationeneintauschisothermen vom Typ II könnte man annehmen, daß es sich hier nicht um statistische, sondern um kooperative Gleichgewichte handelt. Dies bedeutet, daß in das Reaktionsverhalten jeweils auch die nächsten und übernächsten Nachbarn mit eingehen.

Kooperative Reaktionen sind für biologische Prozesse, beispielsweise für Helix-Knäuel-Umwandlungen, eingehend studiert worden. Auch die Sauerstoffbindung an Hämoglobin stellt eine kooperative Reaktion dar. Hämoglobin besitzt vier Sauerstoffbindungsplätze. Diese können nicht unabhängig voneinander besetzt werden. Die sigmoide Bindungskurve erhält man nur unter der Voraussetzung, daß Bindung an einer Stelle durch kooperative Wechselwirkung mit noch freien Stellen deren Bindungsbereitschaft verbessert.

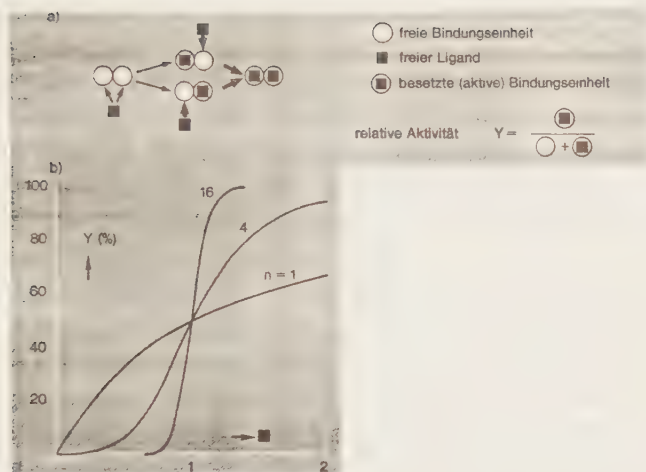


Abb. 37: Der "Alles oder Nichts"-Mechanismus kooperativer Bindung (Schwarz, G. 1971):
a) Reaktionsschema für ein Molekül mit $n = 2$ Bindungseinheiten: Zunächst nur schwache Bindung eines Liganden, dann extrem starke Bindung des zweiten Liganden. Die halb besetzten Zwischenzustände sind praktisch unbeständig.
b) Relative Aktivität oder Beladungsgrad für verschiedene Zahlen von Bindungseinheiten n bei gleicher mittlerer Bindungskonstante für den Liganden ($\blacksquare$ = Konzentration des freien Liganden).

Dies läßt sich prinzipiell auch auf den Kationenaustausch von Montmorillonit übertragen. Geht man davon aus, daß zunächst alle Austauschpositionen durch solvatisierte anorganische Ionen besetzt sind und ersetzt eines davon durch ein organisches Kation, so wird die Bindungsfestigkeit für dieses erste Ion in der Umgebung der ursprünglichen Kationen anders sein als für den Fall, daß bereits ein, zwei, drei oder schließlich alle Nachbarn gegen organische Kationen ersetzt sind; denn mit zunehmendem Ersatz paßt sich der Schichtabstand an den für die neue Ionenart optimalen Wert und damit an die energetisch günstigsten Verhältnisse an. Andererseits können beispielsweise mit zunehmendem Austauschgrad hydrophobe Wechselwirkungen, geeignete Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder H-Brückenbindungen etc. zunehmend besser wirksam werden.

Verwunderlich ist, daß solche sigmoiden Verläufe für Kationenaustauschreaktionen in der Literatur noch nicht eingehender behandelt wurden. Beim Austausch anorganischer Kationen gegeneinander sollten solche zusätzlichen Effekte allerdings wenig wirksam werden. Bei großen Tensidkationen ist andererseits die Bindungsfestigkeit wegen der Grenzflächenaktivität so hoch, daß alle anderen Wechselwirkungen daneben zurücktreten.

Man könnte diese Situation auch in einer anderen Weise beschreiben. Bei einer einfachen klassischen Reaktion läßt sich der Ausgangs- und der Endzustand durch das chemische Potential der beiden Zustände eindeutig beschreiben. Im vorliegenden Falle ändert sich aber das chemische Potential mit der Umbesetzung einer jeden einzelnen Austauschposition, so daß eigentlich für jede Position eine eigene Gleichgewichtskonstante gelten müßte. Im Prinzip entspricht dies der Beschreibung einer Reaktion in einem nichtstöchiometrischen System mit allmählicher Phasenauffüllung.

Im Gegensatz zu einer solchen Deutung des sigmoiden Kurvenverlaufes über eine kooperative Reaktion könnte man ein ähnliches Ergebnis auch über eine Reihe gehemmter Reaktionen erhalten. Man braucht dazu nur anzunehmen, daß für jeden Schichtzwischenraum eine neue Keimbildung eintreten muß. Eine solche Annahme ist verständlich, wenn man davon ausgeht, daß insbesondere in den hier verwendeten nichtwäßrigen Lösungsmitteln der Kationenaustausch mit einer starken Schichtaufweitung verbunden ist.

Um eine Keimbildung zu erreichen, bedarf es einer Übersättigung. Wird in der Ausgangskonzentration die erforderliche Übersättigung erreicht, dann tritt Keimbildung ein und es können alle Schichtzwischenräume zu Ende reagieren, für die die Keimbildung erfolgt ist. Alle anderen Schichtzwischenräume können noch nicht reagieren. Für sie setzt die Reaktion erst ein, wenn durch eine höhere Ausgangskonzentration die für die Keimbildung erforderliche Übersättigung erreicht wird. In der Tabelle 3 und in den Abbildungen 38 a - 38 c sind hypothetische Werte zusammengestellt. Dabei wurde angenommen, daß durch ihre Keimbildungsenergie unterschiedliche Arten von Schichtzwischenräumen existieren.

Tabelle 3: Hypothetische Kationeneintauschisothermen

a: Isotherme vom Typ II:

CEC [%]	C _{Anfang} [mmol/l]	C _{gl} [mmol/l]	C _{Eint.} [mmol/l/20g Ton]
10	4	3	1
20	7	5	2
30	10	7	3
50	15	10	5
70	19	12	7
90	23	14	9
100	25	15	10

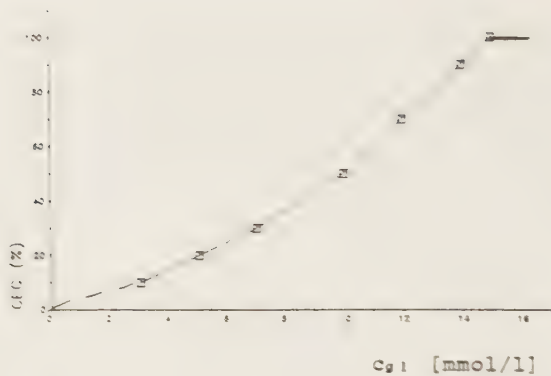
b: Isotherme vom Typ II:

CEC [%]	C _{Anfang} [mmol/l]	C _{gl} [mmol/l]	C _{Eint.} [mmol/l/20g Ton]
10	3	2	1
20	6	4	2
30	9	6	3
40	14	10	4
50	17	12	5
65	19,5	13	6,5
90	23	14	9
100	26	16	10

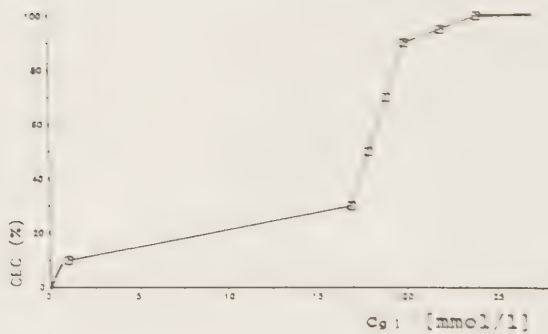
c: Isotherme vom Typ III:

CEC [%]	C _{Anfang} [mmol/l]	C _{gl} [mmol/l]	C _{Eint.} [mmol/l/20g Ton]
10	2	1	1
30	20	17	3
50	23	18	5
70	26	19	7
90	29	20	9
95	31,5	22	9,5
100	34	24	10

(a)



(b)



(c)

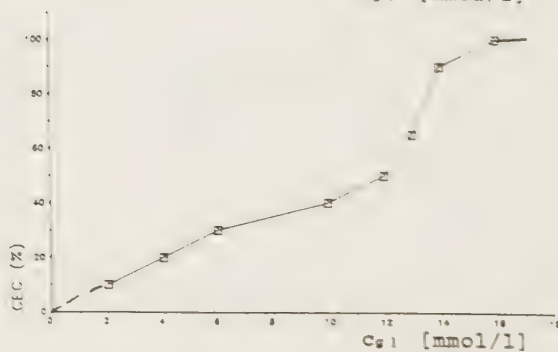


Abb. 38: Hypothetische Kationeneintauschisothermen

a: Typ II

b: Typ II

c: Typ III

In 10 % aller Schichtzwischenräume tritt die Keimbildung in einer $4 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung ein. 20 % aller Schichten kommen in einer $7 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung zur Keimbildung. 30 % bilden die Keime in einer $10 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung etc. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 3 a in den ersten beiden Spalten zusammengestellt. Geht man davon aus, daß alle Schichten, in denen die Keimbildung erfolgt ist, jeweils quantitativ zu Ende reagieren, dann stellt sich für jede der in Spalte 2 vorgegebenen Anfangskonzentrationen die in Spalte 3 gegenübergestellte Gleichgewichtskonzentration ein. Der Austauschgrad, aufgetragen über der jeweiligen Gleichgewichtskonzentration, ergibt dann eine hypothetische Austauschisotherme, wie sie in Abb. 38 a gezeichnet ist. In den Tabellen 3 b und 3 c sind zwei weitere hypothetische Beispiele zusammengefaßt und in den Abbildungen 38 b - 38 c dargestellt.

Man erkennt, daß der Kurvenverlauf der Abbildungen a und b wieder dem Typ II entspricht.

Je nach der Wahl der Parameter kann man hier aber auch zu Kurven vom Typ III kommen. Wichtig ist, daß hier eine Serie gehemmter Reaktionen vorliegt und daß durch Konzentrationserhöhung die Hemmung jeweils nur bei einem Teil der Schichtzwischenräume auftritt.

In diesem zweiten Falle, also bei gehemmten Reaktionen, kann man noch einmal zwei Grenzfälle unterscheiden. In dem einen Grenzfall können innerhalb eines einzelnen Kristalls alle Schichtzwischenräume in den Keimbildungseigenschaften gleich, aber von Kristall zu Kristall unterschiedlich sein. Im anderen Grenzfall könnten alle Kristalle im Mittel gleichartig sein, aber innerhalb ein und desselben Kristalls Schichtzwischenräume mit sehr unterschiedlicher Keimbildungsenergie vorliegen. Der summarische Verlauf der Eintauschisotherme könnte für beide Fälle gleich sein.

Röntgenographisch müßten sich die beiden Fälle aber deutlich unterscheiden. In dem einen Falle müssen bei niedrigen Eintauschgraden Röntgenreflexe für die Ausgangs- und für eine charakteristische Reaktionsstufe auftreten. Für den zweiten Fall müßten nichtintegrale 001-Interferenzen oder Überstrukturen zu beobachten sein. Solche Überstrukturen finden sich beispielsweise häufig bei Graphiteinlagerungsverbindungen. In den verschiedenen

"staging"-Formen ist z. B. jeder vierte Schichtzwischenraum (4. Stufe) oder jeder zweite Schichtzwischenraum (2. Stufe) umgesetzt.

Im vorliegenden Falle deuten die Röntgenaufnahmen bei niedrigen Eintauschgraden auf das Vorliegen von zwei Phasen hin. Da hier keine höheren Ordnungen erkennbar sind, sind keine experimentellen Hinweise auf nicht integrale Serien vorhanden. Bei quantitativem Eintausch treten integrale höhere Ordnungen auf.

Auf die besondere Situation beim Eintausch von "Disulfid"dikationen mit $R = n-C_{16}H_{33}$ ($\{[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{16}H_{33}]_2\}^{2+}$) wurde bereits auf S. 62 hingewiesen. Überschüssiges Ammoniumsalz wird bei hohen Konzentrationen aufgenommen; es bedingt offensichtlich den dritten Wendepunkt. Wegen des langen hydrophoben Alkylrestes kann sich hier die laterale Wechselwirkung bei hohen Eintauschgraden besonders markant auswirken und zur Aufnahme von Ammoniumsalz über die Austauschkapazität hinaus führen.

1.4 Eintausch der $\{M_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}^{x+}$ -Cluster mit Mn, V und Co ($R \leq n-C_{14}H_{29}$)

Eine gewisse Sonderstellung nehmen die Montmorillonite mit $\{M_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}^{x+}$ -Cluster-Kationen mit $M = Mn, V$ und Co und $R \leq n-C_{14}H_{29}$ ein. Die Isothermen passen zwar auch hier noch direkt auf den Typ III; die mit dem Eintausch verbundene Schichtaufweitung ist jedoch nur schwierig zu deuten. Nur die n -Hexadecyl-Verbindungen ähneln den entsprechenden Eisenderivaten. Mit n -Tetradecylketten liefern sowohl die Mn - als auch die V - und Co -Cluster selbst bei quantitativem Eintausch nur Schichtabstände von ca. 1600 pm. Da pro positiver Ladung im Kation zwei lange n -Alkylreste vorliegen, würde man für den quantitativen Austausch höhere Schichtabstände erwarten. Zur Deutung der niedrigen Schichtaufweitung könnten vor allem drei Möglichkeiten diskutiert werden.

Die Metall-Cluster-Kationen könnten sich beim Eintausch zersetzen. Es könnte dann ein Gemisch aus "Disulfid"dikationen, M^{2+} -Ionen und eventuell $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+}$ -Ionen eingetauscht worden sein.

Es wäre auch denkbar, daß der tatsächliche Eintauschgrad sehr viel niedriger ist und aus der Gleichgewichtslösung ein schwerlösliches Metallsalz (Sulfid oder Mercaptid) ausgefallen ist. Der erreichte Ionenaustauschgrad wurde nur über die Metallgehalte in der Ausgangs- und in der Gleichgewichtslösung ermittelt. Zum Zeitpunkt der Durchführung der Versuche lag kein Hinweis auf eine Zersetzungsreaktion vor. Deshalb waren auch die Analysenverfahren dieser Problematik nicht angepaßt worden.

Eine zweite Möglichkeit zur Deutung der niedrigen Schichtabstände bei sehr hohen Austauschgraden könnte darin bestehen, daß sich beim Eintausch die Oxidationsstufe der Metallionen im Cluster und damit die positive Überschußladung der Clusterkationen geändert hat. Nähme man an, daß alle Metallionen während des Eintaushes die mittlere Oxidationsstufe +3 erhalten, dann müßte die Probe bei quantitativem Eintausch jeweils nur die halbe Menge an langen Alkylketten enthalten und der zur Verfügung stehende Schichtzwischenraum könnte gerade ausreichen. Die Beobachtung, daß hoch geladene Kationen im Schichtzwischenraum norma-

lerweise nicht stabil sind und hydrolysieren, ist hier nicht stichhaltig, weil die vier Überschußladungen über ein größeres Volumen verteilt und dadurch trotz der hohen Ladungszahl in kleinen Volumenbereichen eine sehr günstige Ladungskompensation auftreten könnte (Pauling'sche Regel). Verstärkt wird eine solche Überlegung durch die Beobachtung, daß in den meisten Komplexen Co^{3+} stabiler ist als Co^{2+} und Mn^{3+} als Mn^{2+} .

Eine dritte Möglichkeit bestünde darin, daß die Komplexkationen nicht mehr tetramer sind, sondern z. B. nur dimer mit zwei positiven Überschußladungen. Von den Volumenverhältnissen her bringt dies gegenüber den vorhergehenden Überlegungen aber keine prinzipiell neuen Gesichtspunkte. Ausschließen läßt sich eine solche Möglichkeit allerdings nicht.

Für die Annahme, daß die Oxidationsstufe geändert ist, sprechen detailliertere Analysen von Mercapto-Sulfido-Metall-Montmorilloniten: $\{\text{Mn}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{14}\text{H}_{29}]_4\}^{4+}$ -Montmorillonit: N: 0,72 %, S: 3,35 % (beim Vorliegen von $\{\text{Mn}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{14}\text{H}_{29}]_4\}^{2+}$ -Dikationen im Montmorillonit würde man 1,50 % N und 6,87 % S erwarten); $\{\text{Co}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}]_4\}^{4+}$ -Montmorillonit: N: 0,70 %, S: 3,41 % (beim Vorliegen von Dikationen im Montmorillonit würde man 1,54 % N und 7,05 % S erwarten).

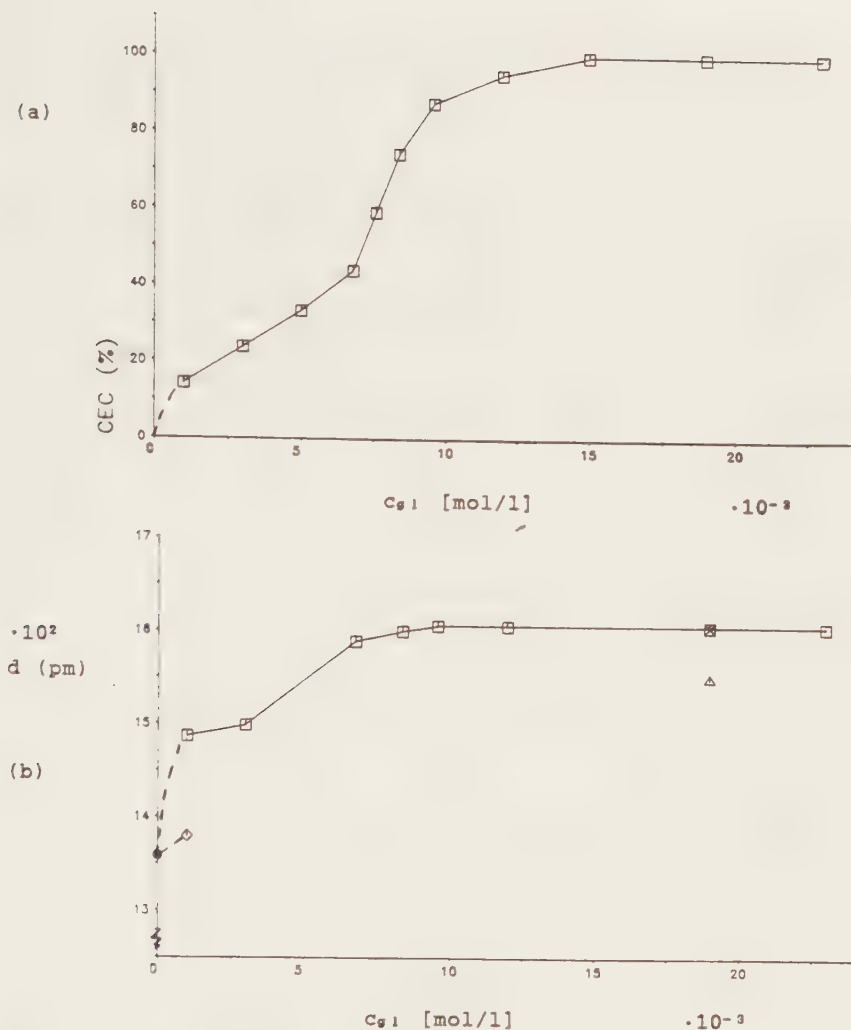


Abb. 39: (a) Eintauchisotherme von $[\text{Mn}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{14}\text{H}_29]_4]^{4+}$ in Na-Montmorillonit (Lsm.: abs. Methanol)
 (b) $\square/\diamond$: Schichtabstände unter den jeweiligen "Gleichgewichtslösungen"; x: Schichtabst. des ausgewaschenen Cluster-Montm. unter Methanol; Δ : Schichtabst. des ausgewaschenen und 30°C HV-getr. Cluster-Montmorillonits; $\bullet$: Schichtabst. von Na-Montm. unter Methanol

2. Untersuchte Smectite mit organischen Zwischenschichtkationen

Im Zusammenhang mit den Eintauschisothermen wurde der Gang der Schichtabstände mit dem Eintauschgrad und die maximal erreichbare Schichtaufweitung diskutiert. Einzelheiten sollten sich ergeben, wenn homologe Reihen näher behandelt werden. Aus diesem Grunde wurden gemäß der allgemeinen Vorschrift auf S. 35 verschiedene Proben mit einem Austauschgrad von 100 % hergestellt und untersucht. In den folgenden Abschnitten werden die aufgefundenen Schichtabstände dieser Proben vergleichend betrachtet.

2.1 "Disulfid"smectite

Bei den "Disulfid"smectiten besteht kein einfacher linearer Zusammenhang zwischen der Länge der n-Alkylreste R im Kation und dem resultierenden Schichtabstand d (vgl. Abb. 40 Kurve A). Die genauen Einzelwerte sind im Anhang in Tab. 93 zusammengefaßt.

Bei den Montmorillonitderivaten kann man in einer ersten Näherung davon sprechen, daß sich der Schichtabstand von der reinen Methyl- zur n-Decylverbindung nur wenig ändert (1370 - 1470 pm). Zur n-Dodecyl- und n-Tetradecylverbindung hin wird ein sprunghafter Anstieg von d auf 1922 pm beobachtet. Mit noch längeren Alkylketten erfolgt eine gleichmäßigere Zunahme des Schichtabstandes mit der Alkylkettenlänge im "Disulfid"dikation. Um zu kontrollieren, daß die Stufen nicht durch unvollständige Austauschreaktionen bedingt sind, wurden die Proben auch analytisch untersucht. In der Tabelle 4 sind die beobachteten und für die idealisierte Formel berechneten N- und S-Gehalte angegeben. Die berechneten Werte beziehen sich auf quantitativen Austausch. Ein Vergleich der Meßwerte bestätigt, daß der Austausch innerhalb der experimentellen Fehlergrenze quantitativ erfolgt ist und daß auch keine Zersetzung der Kationen stattgefunden hat,

denn das gefundene N- zu S-Verhältnis ist in allen Fällen korrekt.

Als Besonderheit geht aus der Tabelle hervor, daß mit n-Hexadecyl- und längeren Alkylresten auch überschüssiges "Disulfid"salz eingelagert werden kann; dieses kann erst durch längeres Auswaschen entfernt werden.

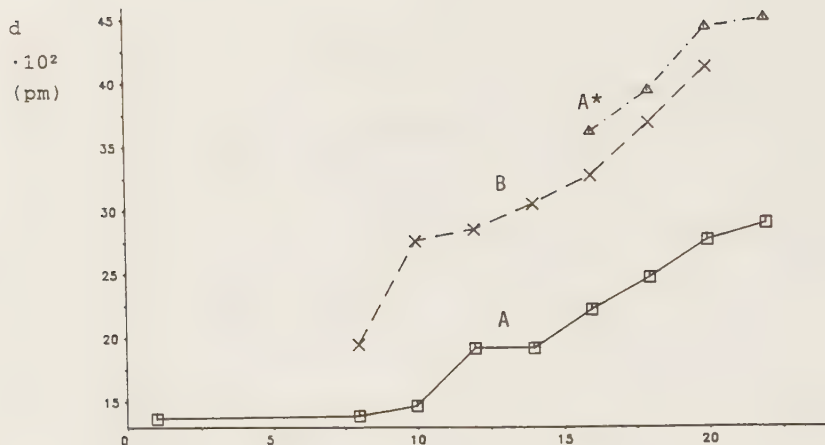
Abbildung 40 zeigt, daß dieses überschüssige "Disulfid"salz im Mittel eine zusätzliche Schichtabstandserhöhung von ca. 1500 pm bewirkt (Kurve A*). Es handelt sich dabei allerdings nicht um eine einfache Parallelverschiebung.

Bei der Beurteilung der Einzelwerte ist zu berücksichtigen, daß zumindest die n-Eicosyl- ($n\text{-C}_{20}\text{H}_{41}$) und n-Docosylverbindungen ($n\text{-C}_{22}\text{H}_{45}$) nicht völlig kettenrein waren. Das n-Docosylbromid enthält etwa 5 % andere Kohlenwasserstoffketten wie gesättigte mit längeren n-Alkylresten, ungesättigte und verzweigte Kohlenwasserstoffketten. (Die Mischung entspricht der Zusammensetzung des entsprechenden synthetischen Alkanols der Firma CONDEA Chemie).

Tabelle 4: Molmassen und Analysen der 65°C HVgetr.
 $\{[-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_2\}^{2+}$ Montmorillonite

R	MM bezogen auf die Si_4O_{10} -Einheit	% N		% S	
		theor.	exp.	theor.	exp.
n-C ₈ H ₁₇	431,2	1,07	1,05	2,45	2,42
n-C ₁₀ H ₂₁	440,4	1,05	-	2,40	-
n-C ₁₂ H ₂₅	449,7	1,03	1,01	2,35	2,28
n-C ₁₄ H ₂₉	458,9	1,00	0,99	2,30	2,27
n-C ₁₆ H ₃₃	468,2	0,99	1,06	2,26	2,29
			* 1,32		* 3,13
n-C ₁₈ H ₃₇	477,5	0,97	0,97	2,21	2,20
			* 1,26		* 3,04
n-C ₂₀ H ₄₁	486,7	0,95	0,93	2,17	2,15
n-C ₂₂ H ₄₅	495,9	0,93		2,13	

* Zusätzlich zu den austauschfähigen Kationen sind
 $\{[-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_2\}^{2+}$ (Br^-)₂-Ionenpaare intercaliert



C-Atomzahl x im n-Alkylrest $R = n-C_xH_{2x+1}$

→ x

Abb. 40: $[R(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R][\text{Smectit}]$
getrocknet bei 65°C, HV

A: □ Montmorillonit

A*: Δ Montmorillonit mit zusätzlich eingelagerten
 $[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{16}H_{33}]_2^{2+} (Br^-)_2$ -Ionenpaaren

B: x Beidellit

Einfluß der Schichtladung

In der Kurve B in Abbildung 40 sind die Schichtabstände der entsprechenden Beidellitpräparate gegen die C-Atomzahl im langen n-Alkylrest der "Disulfid"dikationen aufgetragen. Hier tritt bereits mit dem n-Octylderivat der gleiche Schichtabstand auf, wie er im Falle des Montmorillonits erst mit den n-Dodecyl- und n-Tetradecylderivaten beobachtet wird. Diese Verschiebung entspricht zumindest qualitativ der Erwartung, daß in dem höher geladenen Beidellit schon mit kürzeren Alkylketten die gleichen

Schichtabstände erreicht werden, für die beim niedriger geladenen Montmorillonit längere Alkylketten nötig sind.

Im Gegensatz zum Montmorillonit, bei dem mit n-Octyl- und n-Decylketten Werte von 1390 bzw. 1470 pm beobachtet werden, erhöht sich im Beidellit der Schichtabstand beim Übergang von der n-Octyl- auf die n-Decylverbindung in einem sehr großen Sprung um 810 pm. Die Analysen in Tabelle 5 zeigen, daß dieser starke Sprung nicht mit unvollständigem Kationenaustausch oder der Einlagerung von überschüssigem "Disulfid"salz zusammenhängt. Es muß sich daher um eine Änderung im Strukturtyp handeln.

Der gleiche Abstand wie beim n-Decylderivat des Beidellits wird beim Montmorillonit erst mit n-Eicosylketten erreicht. Das Dodecylderivat des Beidellits hat einen dem Docosylderivat des Montmorillonits ähnlichen Schichtabstand. Mit 14 und mehr C-Atomen im Alkylrest erhöht sich dann der Schichtabstand der Beidellitproben relativ gleichmäßig.

Tabelle 5: Molmassen und Analysen der 65°C HVgetr.
 $[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2^{2+}$ Beidellite

R	MM bezogen auf die (Si,Al) ₄ O ₁₀ -Einheit	% N		% S	
		theor.	exp.	theor.	exp.
n-C ₈ H ₁₇	447,1	1,38	1,39	3,16	3,15
n-C ₁₀ H ₂₁	459,4	1,34	1,35	3,07	3,11
n-C ₁₂ H ₂₅	471,7	1,30	1,28	2,99	3,01
n-C ₁₄ H ₂₉	484,1	1,27	1,25	2,92	2,90
n-C ₁₆ H ₃₃	496,4	1,24	1,23	2,84	2,89
n-C ₁₈ H ₃₇	508,8	1,21	1,25	2,77	2,80
n-C ₂₀ H ₄₁	521,1	1,18	1,20	2,71	2,83

Berücksichtigt man diese Abhängigkeit von der Schichtladung, so könnte man ausgezeichnete Zustände bzw. Abstände postulieren:

- Schichtabstände zwischen 1370 und 1470 pm, die dem Einbau einer flach liegenden monomolekularen Schicht des Kations entsprechen könnten,
- Schichtabstände zwischen 1920 und 1950 pm und
- Schichtabstände von mehr als 2700 pm.

Bei den trockenen n-Alkylammonium-Montmorilloniten und -Beideliten sind, abhängig von der Schichtladung, drei bis vier Bereiche zu unterscheiden:

- a) Monoschichtstruktur (vgl. Abb. 2 a und b) mit Schichtabständen von ca. 1300 - 1450 pm;
- b) Dischichtstruktur (vgl. Abb. 2 c) mit Schichtabständen von ca. 1800 pm;
- c) Pseudodreifachschichten (vgl. Abb. 2 d) mit Schichtabständen von ca. 2200 pm;
- d) paraffinähnliche Strukturen (vgl. Abb. 2 e).

Im vorliegenden Falle sind nicht vier, sondern allenfalls drei solcher Bereiche zu unterscheiden. Die Schichtabstände zwischen 1370 und 1470 pm können mühelos als Monoschichtstruktur eingeordnet werden; die Abstände von 2700 pm und höher lassen sich formal in Anlehnung an die paraffinartigen Strukturen einstufen. Schwierig ist die Deutung der möglichen Stufe mit Werten zwischen 1910 und 1950 pm. Für Pseudodreifachschichten würde der Schichtzwischenraum nur ausreichen, wenn die Alkylketten dichtest gepackt wären. Das ist aber wegen der Aneinanderkoppelung von jeweils zwei Alkylketten in einem "Disulfid"dikation problematisch. Außerdem erscheint es wenig wahrscheinlich, daß neben einer Monoschichtstruktur eine Pseudodreifachschicht auftritt, aber keine Doppelschichtstruktur. Daher erscheint es plausibler, die Werte von ca. 1930 ± 20 pm mit locker gebauten Doppelschichtstrukturen zu deuten. Dies erfordert für die einzelne Schicht allerdings die Annahme, daß wirksame van der Waals-Radien von etwa 500 pm vorliegen.

Man könnte auch Monoschichten mit stark zur Silicatschicht geneigten n-Alkylresten annehmen. In diesem Falle müßte sich der Neigungswinkel beim Übergang von n-Dodecyl- zu n-Tetradecylketten verkleinern, da beide Derivate denselben Schichtabstand aufweisen. Dies erscheint wenig wahrscheinlich.

Besonders problematisch ist die Deutung der Schichtabstände von 2220 pm und 2470 pm für das n-Hexadecyl- bzw. das n-Octadecylderivat. Hier könnte ein Übergang zwischen einer Dischichtstruktur und einer paraffinartigen Anordnung vorliegen. Dabei müßte man annehmen, daß diese Schichtabstände Mittelwerten aus niedrigeren und höheren Abständen innerhalb der einzelnen Kristalle entspre-

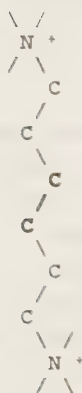
chen. Solche statistischen Sequenzen sollten sich durch eine Nichtintegralität der [001]-Interferenzen bemerkbar machen. Hinweise darauf könnten sein, daß z. B. beim n-Eicosylderivat mehr als vier Ordnungen von [001]-Interferenzen auftreten, während beim n-Octadecylderivat die dritte Ordnung gerade noch zu beobachten ist und beim n-Hexadecylderivat keine dritte und vierte Ordnung gefunden werden. Für das n-Decyl-, n-Dodecyl- und n-Tetradecylderivat sind charakteristische Unterschiede in den Halbwertsbreiten und Ausschwänzungen zu erkennen. Sowohl beim n-Decyl- als auch beim n-Dodecylderivat ist die Halbwertsbreite von [001] im Vergleich zum n-Tetradecylderivat stark erhöht. Dies deutet darauf hin, daß nur im n-Tetradecylderivat der Schichtabstand weitgehend einheitlich ist. Beim n-Dodecylderivat wird zusätzlich zur großen Halbwertsbreite eine Ausschwanzung zu größeren Θ -Winkeln hin, beim n-Decylderivat zu kleineren Θ -Winkeln beobachtbar. Gestützt wird diese Interpretation durch die Beobachtung, daß beim n-Octylderivat die zweite Ordnung wieder zu erkennen ist, die beim n-Decylderivat auch bei höherer Empfindlichkeit nicht zu finden war. Eindeutige Belege für nichtintegrale [001]-Interferenzen gibt es allerdings nicht.

Dem Eintausch der "Disulfid"dikationen mit $R \geq n$ -Hexadecyl- lief die Intercalation von "Disulfid"salz parallel, welches ziemlich fest im Schichtzwischenraum gebunden wird, denn es läßt sich nur schwer entfernen (vgl. Abschnitt E.2.7.3). Die sehr großen Schichtaufweitungen sind am einfachsten zu deuten, wenn man Bilayerschichten mit "paraffinartiger" Struktur annimmt. Die Strukturen scheinen aber nicht sehr regelmäßig zu sein, weil der Anstieg im d-Wert vom n-Hexadecyl- zum n-Octadecyl-, vom n-Octadecyl- zum n-Eicosyl- und vom n-Eicosyl- zum n-Docosylderivat jeweils sehr unterschiedlich ist. Vom n-Hexadecyl- bis zum n-Eicosylderivat ist der mittlere Anstieg aber auf jeden Fall größer als 126 pm/C-Atom, was die Annahme von Bilayerschichten stützt. Gegen das Vorliegen von Monoschichten sprechen in diesen Fällen auch die Absolutbeträge der Schichtabstände.

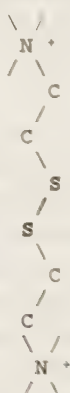
Beim Beidellit erhöht sich der Schichtabstand vom n-Hexadecyl- zum n-Eicosylderivat hin um ca. 840 pm, d.h. um ca. 210 pm pro

C-Atom. Es sollten daher in einer "paraffinartigen" Anordnung Bilayerschichten vorliegen, in denen zumindest Teile der n-Alkylketten steil zu den Ebenen der Silicatschichten stehen.

Um zu überprüfen, ob sich die Disulfidgruppen in den Bis[2(alkyldimethyl-ammonium)ethyl]disulfid-ionen (III) im Schichtzwischenraum von Montmorillonit stark auf die Anordnung im Schichtzwischenraum auswirken, wurden auch Hexamethoniumkationen in Natriummontmorillonit unter denselben Bedingungen wie die "Disulfid"dikationen (III) eingetauscht. Der bei 65°C im Hochvakuum getrocknete Hexamethonium-montmorillonit weist einen Schichtabstand von $13,6 \cdot 10^2$ pm auf. Dieser Wert stimmt mit dem des Bis[2(trimethyl-ammonium)ethyl]disulfid-montmorillonits ($13,6 \cdot 10^2$ pm) innerhalb der Fehlergrenze überein. Im Schichtzwischenraum verhält sich die Disulfidgruppe bezüglich ihres Platzbedarfs scheinbar wie eine $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ -Gruppe.



Hexamethoniumkation



Bis[2(trimethyl-ammonium)ethyl]disulfid-ion

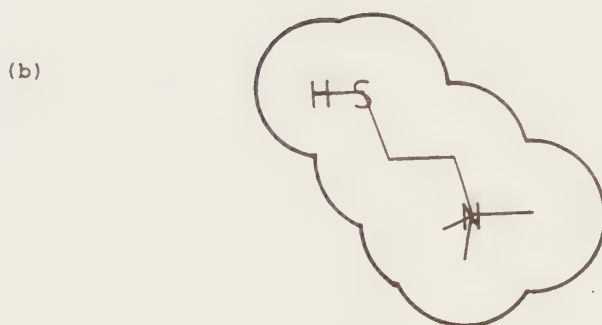
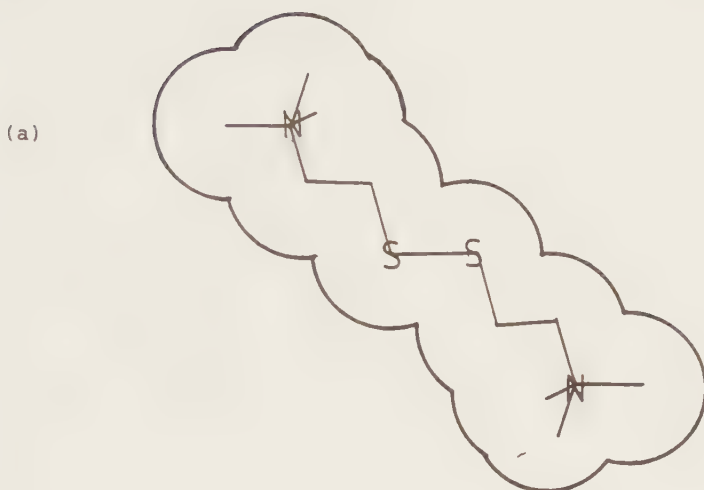


Abb. 41: (a): Bis[2(trimethyl-ammonium)ethyl]disulfid-dikation
 (b): 2-Mercaptoethyl-trimethylammoniumion

Flächenbetrachtungen

Zum Verständnis der Schichtabstände erscheint es sinnvoll, den Flächenbedarf flach liegender "Disulfid"dikationen abzuschätzen und mit den zur Verfügung stehenden Äquivalentflächen zu vergleichen. Eine solche Abschätzung ist nicht willkürfrei durchzuführen. Für die vorliegende Arbeit wurde angenommen, daß die Gruppierung N-C-C-S-S-C-C-N mit einer Kohlenwasserstoffkette in all-anti-Konformation vergleichbar ist, und daß die Ebene dieser Atome parallel zur Silicatschicht liegt. Dann läßt sich der Flächenbedarf mit den van der Waals-Radien für $-\text{CH}_2$ -Gruppen relativ einfach konstruieren. Schwierig wird die Berücksichtigung der weiteren drei C-Atome am Stickstoff der Ammoniumgruppe. Hier wurde angenommen, daß eine Methylgruppe in derselben Ebene liegt wie die Gruppierung N-C-C-S-S-C-C-N .

Die graphische Abschätzung (vergleiche Abb. 41) führt für das $[(\text{CH}_3)_3\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_3]^{2+}$ -Ion zu einem Flächenbedarf von etwa $76 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$. Der Flächenbedarf eines flach liegenden n-Alkylrestes $\text{n-C}_x\text{H}_{2x+1}$ berechnet sich nach der Formel $\{126 \cdot (x-1) + r_{\text{van der waals-CH}_3}\} \cdot 380 [\text{pm}^2]$. In dieser Formel bedeutet 126 pm die Länge der Projektion einer C-C-Bindung auf die Längsachse einer n-Alkylkette in all-anti-Konformation, x die Zahl der C-Atome und 380 pm (bis 440 pm) den van der Waals-Durchmesser einer n-Alkylkette. Unter Berücksichtigung von Packungseffekten sollte der Wert bei etwa 420 pm liegen. Für kristallisierte n-Paraffine bei RT ergeben sich sogar Werte in der Gegend von 440 pm. In diesem Falle scheinen die Alkylketten aber um ihre Längsachse zu rotieren. Dies sollte bei den eingetauschten Kationen im Schichtzwischenraum des Montmorillonits nicht der Fall sein, zumindest nicht bei kleinen Schichtabständen. Für $n = 8$ errechnet sich aus diesen Überlegungen ein Wert von ca. $33 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$ bzw. $37 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$ ohne die Methylen-Gruppe, und für das flach liegende "Disulfid"dikation mit $\text{R} = \text{n-Octyl-}$ ein Flächenbedarf von ca. 142 bis $150 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$.

Die Äquivalentfläche für den Montmorillonit beträgt ca. $70 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$. Für ein zweiwertiges Kation stehen daher ca. $140 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$ zur Verfügung. Dies bedeutet, daß mit dem n-Octyl-derivat gerade

die dichteste Packung in einer Monoschicht erreicht werden sollte oder eventuell schon ganz geringfügig überschritten ist.

Bei einer Äquivalentfläche von $70 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$ liegen die in der Schicht fixierten negativen Ladungen lateral im Mittel um $\sqrt{70 \cdot 10^4 \text{ pm}^2} = 8,4 \cdot 10^2 \text{ pm}$ auseinander. Der N-...-N-Abstand in den "Disulfid"dikationen kann maximal ca. $9 \cdot 10^2 \text{ pm}$ erreichen, so daß die Schichtanionen und die "Disulfid"dikationen einigermaßen zusammenpassen. Diese Überlegung ist wichtig, weil man davon ausgehen muß, daß die Anordnung der "Disulfid"dikationen durch die Ladungsverteilung der Montmorillonitschichten bestimmt wird. Die Kationen sollten sich bevorzugt so orientieren, daß ihre positiv geladenen quartären Ammoniumgruppen den fixierten negativen Ladungen der Montmorillonitschichten möglichst nahe kommen.

Führt man die gleiche Überlegung für den Beidellit durch, der eine Äquivalentfläche von nur ca. $54 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$ hat, so wird die Möglichkeit zur Anordnung in einer dicht gepackten Monoschicht bereits beim n-Butylderivat erreicht. Damit stimmt überein, daß hier mit dem n-Octylderivat bereits der größere Schichtabstand von $19,5 \cdot 10^2 \text{ pm}$ auftritt, welcher mit einer Dischichtanordnung in Einklang steht.

Versucht man, diese Überlegungen auf den Übergang von der Dischichtstruktur zur "paraffinartigen" Struktur zu übertragen, so ergeben sich Schwierigkeiten, weil man jeweils zwei Möglichkeiten diskutieren muß: Die Dikationen mit ihren beiden bis zu $9 \cdot 10^2 \text{ pm}$ voneinander entfernten positiven Ladungen könnten sich so anordnen, daß die eine positive Ladung an der unteren, die zweite jeweils an der oberen Silicatschicht angrenzt bzw. umgekehrt. Es könnte aber auch sein, daß die zweiwertigen Ionen mit ihren beiden positiven Ladungen entweder an die untere oder an die obere Schicht angrenzen. In beiden Fällen können die positiven Ladungen nicht mehr so günstig in die Nähe der fixierten negativen Ladungszentren kommen, wie im Falle einwertiger Ionen oder im oben besprochenen Fall der Monoschichtanordnung. Betrachtet man nämlich über die Äquivalentfläche den mittleren Abstand der negativen Ladungszentren einer Schicht, so wird dieser ca. $\sqrt{140 \cdot 10^4 \text{ pm}^2} = 11,8 \cdot 10^2 \text{ pm}$ für den Montmorillonit bzw.

$\sqrt{108} \cdot 10^4 \text{ pm}^2 = 10,4 \cdot 10^2 \text{ pm}$ für den Beidellit betragen. Je weiter die positiven Ladungen und die negativen Ladungszentren voneinander entfernt sind, desto energiereicher ist das System. Da die Ladungsdichteverteilung nicht streng regelmäßig ist (keine laterale Überstruktur), wird sich deshalb in der bimolekularen Anordnung keine dichteste Packung mehr erzielen lassen. Damit stimmt überein, daß experimentell der Übergang zu den "paraffinartigen" Strukturen schon mit kürzeren Alkylketten erreicht wird, als einer dichtesten Packung der Dischicht entspräche. Für diese dichteste Packung in der Dischicht errechnet sich für die Länge des Alkylrestes im Montmorillonit R $< n\text{-C}_{22}\text{H}_{45}$ (beobachtet $< n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$) und im Beidellit R $< n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}$ (beobachtet $< n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$).

Diese Überlegungen, welche den Flächenbedarf, die Äquivalentfläche und die Ladungskopplungen berücksichtigen, lassen es verständlich erscheinen, daß auch die "paraffinartigen" Strukturen nicht sehr regelmäßig gebaut sind. Es ist daher nicht verwunderlich, daß mit steigender Alkylkettenlänge der d-Wert in den "paraffinartigen" Strukturen nicht linear ansteigt. Deshalb lassen sich auch zur Struktur keine genaueren Aussagen machen.

Die "Disulfid"dikationen sind sterisch relativ kompliziert, weil hier immer zwei räumlich weit voneinander getrennte positive Ladungen aneinander gekoppelt sind. Daher könnten in Bereichen mit stark unterschiedlicher Ladungsdichteverteilung auch leicht unterschiedliche Strukturen realisiert werden, die das Gesamtbild komplizieren. Diese Schwierigkeiten fallen mit den einfachen "Mercaptan"kationen weg, weil hier jede positive Ladung eine unabhängige kinetische Einheit darstellt. Diese Verbindungen werden im folgenden Abschnitt besprochen.

2.2 "Mercaptan"montmorillonite

Die "Mercaptan"kationen (IV) sind nur einfach positiv geladen, so daß den Platzbedürfnissen auf einfachere Weise Rechnung getragen werden kann als bei den korrespondierenden "Disulfid"dikationen. Daher kann es hier zu einer dichteren Packung der n-Alkylketten kommen, vor allem für $R \geq$ n-Dodecyl-.

Die 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammonium-ionen mit Methyl- bis n-Dodecylketten führen in Montmorillonit nur zu einer geringen Schichtaufweitung (vgl. Tab. 6). Diese Alkylketten scheinen in Monoschichten weitgehend flach nebeneinander zu liegen, wobei die n-Octylketten nur wenig, die n-Dodecylketten etwas weiter in den dreidimensionalen Raum hineinragen. Der Schichtabstand von 1450 pm ist für das Dodecylderivat sehr niedrig. Die Röntgenaufnahme deutet allerdings darauf hin, daß ein kleiner Teil der Kristalle wesentlich höhere Schichtabstände zeigt (ca. $19 \cdot 10^2$ pm).

Die n-Tetradecylketten führen zu einer deutlich stärkeren Schichtaufweitung ($d = 17,3 \cdot 10^2$ pm). Sie bilden vermutlich Doppelschichten.

Tabelle 6: $[\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]\{\text{Montmorillonit}\}$
getrocknet bei 30°C, HV

R	d (pm)	δd (pm)
$-\text{CH}_3$	$13,7 \cdot 10^2$	$4,6 \cdot 10^2$
n- C_8H_{17}	13,8 "	4,7 "
n- $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	14,3 "	5,2 "
n- $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	14,5 "	5,4 "
n- $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	17,3 "	8,2 "
n- $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	20,1 "	11,0 "
n- $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	21,3 "	12,2 "
n- $\text{C}_{20}\text{H}_{41}$	22,7 "	13,6 "

$$\delta d = d - d_{\text{silicatschicht}} \quad (d_{\text{silicatschicht}} = 910 \text{ pm})$$

Der Übergang zu n-Hexadecylketten führt zu einer weiteren Schichtaufweitung um rund 280 pm. Hier liegen wahrscheinlich Pseudodreifachschichten vor. Das könnte auch bei den Mercaptoethyl-alkyldimethylammonium-montmorilloniten mit n-Octadecyl- und n-Eicosylresten der Fall sein. Bei den n-Eicosylderivaten ist die Schichtaufweitung für Pseudodreifachschichten etwas zu groß. Dies könnte von "Kettenunreinheiten" herrühren.

Verwunderlich ist bei dieser Deutung der geringe Existenzbereich der bimolekularen Schicht. Sie wird nur beim n-Tetradecylderivat beobachtet. Eine Rolle könnte hier der saure Charakter der SH-Gruppe spielen, wenn sie im Schichtzwischenraum zu $-\text{CH}_2-\text{S}^- + \text{H}^+$ dissoziiert ist, weil sich dann in Kleinbereichen jeweils regelmäßige Ladungsverteilungen einstellen müßten.

Leider standen von diesen Präparaten keine ausreichenden Mengen für Analysen zur Verfügung, so daß nicht ausgeschlossen werden kann, daß auch noch Methanol im Schichtzwischenraum gebunden ist.

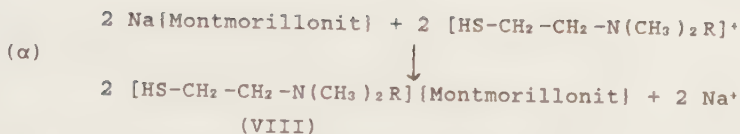
2.3. Metall-Mercaptid-Smectit-Komplexe

2.3.1 Vergleich der auf unterschiedlichen Wegen synthetisierten Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe

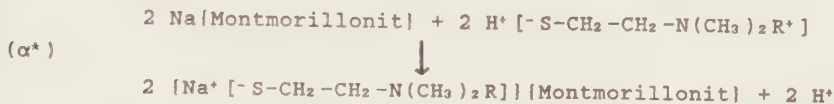
Wie bereits in Abschnitt C.3 beschrieben, wurden die Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe (IX) auf zwei völlig unterschiedlichen Wegen hergestellt.

a) Diskussion möglicher Reaktionen und Nebenreaktionen

Auf dem ersten Weg wurden zunächst die Metall-Mercaptid-Dikationen (V) $[\text{M}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_2]^{2+}$ gewonnen und dann durch Kationenaustausch in den Montmorillonit eingeführt. Bei der zweiten Darstellungsmethode wurden zuerst die "Mercaptan"kationen $[\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]^+$ in den Montmorillonit eingetauscht und das entstandene Produkt mit den entsprechenden Übergangsmetall(II)ionen behandelt. Dabei sind Konkurrenzreaktionen zwischen verschiedenen Kationen denkbar:

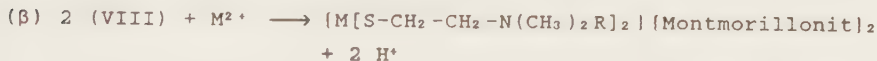


Schon die einfache Kationenaustauschreaktion, wie sie in der obenstehenden Gleichung formuliert ist, könnte anders verlaufen. Es wäre möglich, daß gleichzeitig die schwach sauren Protonen der SH-Gruppe ausgetauscht werden und die ursprünglich vorhandenen Na^+ -Ionen im Gitter verbleiben nach dem Schema:



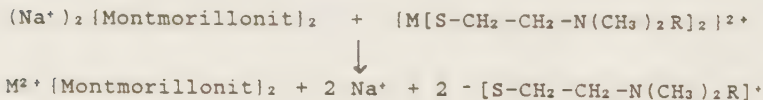
Da in methanolischer Lösung gearbeitet wurde, war eine mit dieser Reaktion verbundene pH-Änderung nicht so ohne weiteres zu beobachten.

Für die Reaktion mit dem zweiwertigen Metall im Schichtzwischenraum sollte es aber gleichgültig sein, welche der beiden primären Austauschreaktionen stattgefunden hat.

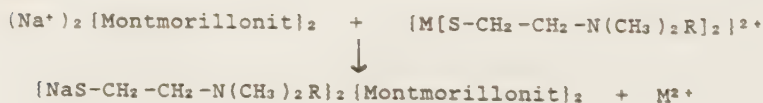


Es könnte aber auch sein, daß bei dem Versuch, die Metall-Mercaptid-Dikationen im Schichtzwischenraum zu bilden, die "Mercaptan"kationen durch die Metallionen aus dem Schichtzwischenraum verdrängt und außen durch überschüssige Metallionen als Metall-Mercaptide komplexiert werden (Gl. β^*). In diesem Falle würden also die Metall-Mercaptid-Dikationen nicht im Schichtzwischenraum, sondern am Rand der Kriställchen und eventuell auch am Rand von Rissen und Spalten gebildet. Selbstverständlich könnten auch beide Reaktionen als Konkurrenzreaktion nebeneinander ablaufen (Gl. β und β^*). Von der Steilheit der Ioneneintauschothermen her (vgl. Abb. 16 und 17 mit Abb. 22 - 26) sollte die Komplexbildung im Schichtzwischenraum begünstigt sein.

Bei der direkten Einführung der Metall-Mercaptid-Dikationen in den Schichtzwischenraum wäre natürlich auch eine Zersetzung der Komplexxationen möglich, so daß entweder nur die Metall-Montmorillonite oder die "Mercaptan"montmorillonite entstanden sein könnten - oder Mischungen von beiden.



oder



Um zu kontrollieren, ob solche Nebenreaktionen eine wesentliche Rolle spielen, war es notwendig, die auf die beiden unterschiedlichen Wege erhaltenen Präparate sorgfältig zu vergleichen.

b) Analytische Belege

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der N- und S-Analysen der beiden auf unterschiedlichen Wegen hergestellten Blei- und Kupfer-Mercaptid-Montmorillonite aufgeführt. Ein Vergleich dieser Daten zeigt, daß die korrespondierenden Werte innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen. Man kann also davon ausgehen, daß die Zwischenschichtkationen dieser Montmorillonite weitgehend identisch sein sollten.

Tabelle 7: Analysen der 65°C (Pb) bzw. 30°C (Cu) HVgetr.
 $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+}$ -Montmorillonite

$n-C_xH_{2x+1}$		$\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+}$ -Komplex gestellt					
		außerhalb und eingeführt durch Ionenaustausch				innerhalb des Schichtzwischen- raumes	
M^{2+}	$x =$	% N theor.	% S theor.	% N exp.	% S exp.	% N exp.	% S exp.
Pb	8	1,00	2,29	1,08	2,32	1,06	2,30
Cu	10	1,03	2,37	1,02	2,35	1,01	2,36
Pb	12	0,96	2,21	0,97	2,20	0,96	2,19
Cu	12	1,01	2,32	1,00	2,32	1,01	2,30
Cu	14	0,99	2,27	0,98	2,25	1,00	2,27
Cu	16	0,97	2,23	0,98	2,25	0,96	2,24

Beim Eintauch von Metall-Mercaptid-Dikationen könnten diese Kationen teilweise auch auf den äußeren Montmorillonitoberflächen auskristallisiert und nicht quantitativ entfernt worden sein. Bei den im Schichtzwischenraum hergestellten Metall-Mercaptid-Dikationen ist dies unwahrscheinlich, da sich die "Mercaptan"kationen und die Metallacetate in Methanol, das als Lösungsmittel verwendet wurde, gut lösen. Überschüssige "Mercaptan"kationen waren daher kaum vorhanden, so daß für die Komplexbildung nur die dem quantitativen Eintauch entsprechende Menge "Mercaptan"kationen zur Verfügung stand. Da in beiden Fällen innerhalb der experimentellen Fehlergrenze identische N- und S-Gehalte gefunden wurden, können an den äußeren Montmorillonitoberflächen anhaftende Metall-Mercaptid-Komplexe weitgehend ausgeschlossen werden.

Die experimentellen N- und S-Gehalte zeigen, daß die organischen Kationen in beiden Fällen zwischen den Schichten sind. Die berechneten Werte beziehen sich auf quantitativen Austausch. Da die experimentellen Werte mit den berechneten gut übereinstimmen, sollte ein Austausch der "Mercaptan"kationen gegen M^{2+} -Ionen (Gl. β^*) nicht stattgefunden haben.

Die Absolutwerte sprechen dafür, daß auch die Pb^{2+} -Ionen zwischen den Schichten sind, denn man erwartet z. B. für "Mercaptan"montmorillonit mit n-Dodecylketten 1,03 % N und 2,35 % S, also insbesondere wesentlich mehr Schwefel als tatsächlich gefunden wurde (vgl. Tab. 7). Für die Cu-Verbindungen ist dieser Schluß weniger zwingend.

c) Optischer Nachweis

Weitere Hinweise auf ihre Identität geben die Farben der auf unterschiedliche Weise hergestellten Eisen-, Kobalt- und Kupfer-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe. Ihre Absorptionsspektren weisen innerhalb der experimentellen Fehlergrenze identische Banden und Extinktionen auf (vgl. Tab. 8).

Tabelle 8: $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{12}H_{25}]_2\}$ Montmorillonite/DMSO
Absorption im Bereich von 800 bis 350 nm; Referenz:
Na-Montmorillonit/DMSO; Foliendicke 5 - 10 μm

M^{2+}	Metall-Mercaptid-Komplex in DMSO λ_{max} [nm]	E	$\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ -Komplex hergestellt außerhalb und eingeführt durch Ionenaustausch innerhalb des Schichtzwischenraumes			
			λ_{max} [nm]	E	λ_{max} [nm]	E
Fe	460	0,75	740	1,60	740	1,60
	310	2,52	680	1,10	680	1,10
Cu	460	0,79	700	1,50	700	1,50
	310	2,10				
Co	680	3,58	660	2,47	660	2,48
	632	3,45				
	614	3,49				

Die Absorptionsbanden der Eisen- und Kupfer-Mercaptid-Montmorillonit-Intercalationskomplexe sind gegenüber den freien Komplexen deutlich in den längerwelligen Bereich verschoben (vgl. Abb. 44

u. 45), während die Absorptionsspektren der auf die beiden verschiedenen Wege hergestellten Eisen- und Kupfer-Mercaptid-Montmorillonit-DMSO-Komplexe deckungsgleich sind. Auch die Absorptionsspektren der Co- und Ni-Mercaptid-Montmorillonit-Intercalationskomplexe unterscheiden sich deutlich von jenen der korrespondierenden freien Komplexe in Lösung (vgl. Abb. 42 u. 43). Diese Befunde deuten darauf hin, daß die Zwischenschichtkationen in den auf beiden unterschiedlichen Wegen hergestellten Metall-Mercaptid-Montmorilloniten identisch sind.

Die Koordination der Eisen- und Kupferionen ist in den Montmorillonitkomplexen offenbar deutlich verschieden von der in freier Lösung.

Die Eisenionen liegen sehr wahrscheinlich in oktaedrischer Umgebung vor. Neben den Mercaptoliganden sind hier die Eisenionen bei Methanol, Acetonitril und vielleicht auch bei DMSO als Intercalat von mindestens zwei Intercalatmolekülen umgeben. Daneben dürften die Sauerstoffatome der Silicatschichten über elektrostatische Wechselwirkungen zur oktaedrischen Umgebung beitragen, vor allem bei Chloroform und Toluol als Intercalat.

Die Kupferionen liegen in den Kupfer-Mercaptid-Montmorillonit-Intercalationskomplexen vermutlich ebenfalls in oktaedrischer Umgebung vor. Hier wird allerdings eine starke Verzerrung erwartet (Jahn-Teller-Verzerrung).

Wie aus Tab. 91 (siehe Anhang) ersichtlich, ist die Lichtabsorption der Eisen-, Kupfer- und Nickel-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe weitgehend vom intercalierten Lösungsmittel unabhängig, denn die Lage der Absorptionsbanden variiert kaum. Dasselbe wurde auch bei den freien Eisen-, Kupfer- und Nickel-Mercaptid-Komplexen beobachtet (vergleiche Tabelle 1a und 1b).

Die Kobalt-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe mit Methanol unterscheiden sich dagegen stark von jenen mit DMSO, Acetonitril, Chloroform und Toluol, was auch bei den freien Kobalt-Mercaptid-Komplexen in Lösung beobachtet wurde. Da die Kobalt-Mercaptid-Montmorillonit-Methanol-Komplexe nur schwach rosa gefärbt sind, absorbieren sie im selben Bereich wie Natriummontmorillonit. Vermutlich sind die Kobaltionen im Montmorillonit, ebenso wie in alkoholischer Lösung, oktaedrisch koordiniert. Da

$\{Co[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{12}H_{25}]_2\}$ -Montmorillonit etwas mehr als acht Methanollmoleküle pro Elementarzelle ($= Si_4O_{10}$ -Einheit) intercaliert, ist es durchaus möglich, daß die Kobaltionen oktaedrisch von je zwei Mercapto- und vier Methanolliganden umgeben sind. Intercalieren die Kobalt-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe DMSO, färben sie sich intensiv dunkelblau; mit Acetonitril ebenfalls dunkelblau, jedoch weniger intensiv und mit Chloroform und Toluol mittelblau (die trockenen Kobalt-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe sind hellblau gefärbt). In diesen Intercalationskomplexen scheinen die Kobaltionen tetraedrisch koordiniert zu sein (ebenso wie in Lösung). Gegenüber den Absorptionsspektren der Kobalt-Mercaptid-Komplex-Lösungen sind die Banden hier geringfügig in den kürzerwelligen Bereich verschoben. Die Intercalationskomplexe mit DMSO und Acetonitril zeigen nur eine relativ breite Absorptionsbande; vermutlich liegt das an der Präparation dieser Tonfolien (Herstellung vgl. Abschn. E.4). Dagegen weisen die Intercalationskomplexe mit Chloroform und Toluol dieselbe Feinstruktur auf wie die freien Komplexe. Zusätzlich werden jeweils schwache Absorptionsbanden bei 480 und 400 nm beobachtet. Die Absorptionsspektren der Eisen- und Kupfer-Mercaptid-Montmorillonit-Intercalationskomplexe sind sehr ähnlich, unterscheiden sich jedoch stark von den Nickel-Mercaptid-Montmorillonit-Intercalationskomplexen. Da die Absorptionsbanden der Nickel-Mercaptid-Montmorillonit-Intercalationskomplexe nur geringfügig in den längerwelligen Bereich gegenüber den freien Nickel-Mercaptid-Komplexen in Lösung verschoben sind und planare Nickelkomplexe im Bereich von 450 - 600 nm absorbieren, sollten die Nickelionen in den Montmorillonitkomplexen (ebenso wie in den freien Komplexen) planar von vier Liganden umgeben sein. Die Bande bei etwa 308 nm tritt bei den Montmorillonit-Intercalationskomplexen allerdings nicht auf. Dafür weist das Absorptionsspektrum im Bereich von etwa 480 bis 400 nm zwei bzw. drei Banden auf, während die freien Komplexe nur eine Bande bei 460 nm zeigen.

Trockene Kobalt-Mercaptid-Montmorillonite

$\{Co[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ {Montmorillonit} sind schwach hellblau gefärbt. Die Farbe ist unabhängig vom n-Alkylrest R. Intercalieren diese Kobalt-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe DMSO

oder Acetonitril, färben sie sich dunkelblau. Wird dagegen Methanol intercaliert, verschwindet die blaue Farbe; dieser Montmorillonit hat nun fast dieselbe Farbe wie Natriummontmorillonit. Wird der Alkohol im Hochvakuum abgezogen, tritt die hellblaue Farbe des trockenen Kobalt-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexes wieder auf. Diese Beobachtungen weisen darauf hin, daß zumindest der größte Teil der intercalierten polaren Moleküle (DMSO, Nitrile, Alkohole, Säureamide) direkt an die Kobaltionen der Kobalt-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe über elektrostatische Wechselwirkung ihrer freien Elektronenpaare koordiniert sind.

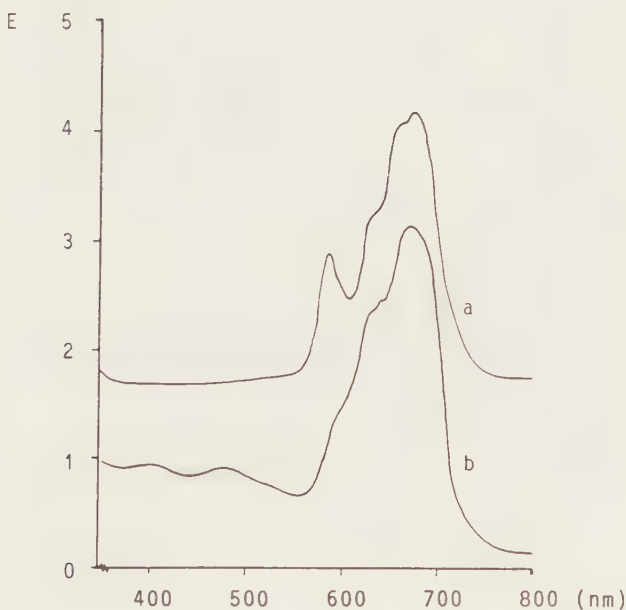


Abb. 42: Absorptionsspektren in Toluol von

a: $\{ \text{Co}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{14}\text{H}_{29}]_2 \}^{2+} (\text{Br}^-)_2$

b: $\{ \text{Co}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}]_2 \}$ Montmorillonit

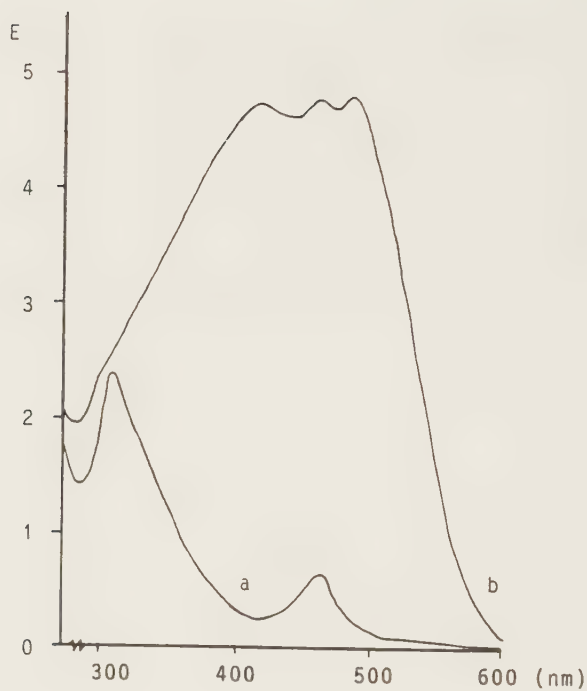


Abb. 43: Absorptionsspektren in Methanol von

a: $\{ \text{Ni}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]_2 \}^{2+} (\text{Br}^-)_2$

b: $\{ \text{Ni}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}]_2 \}$ Montmorillonit

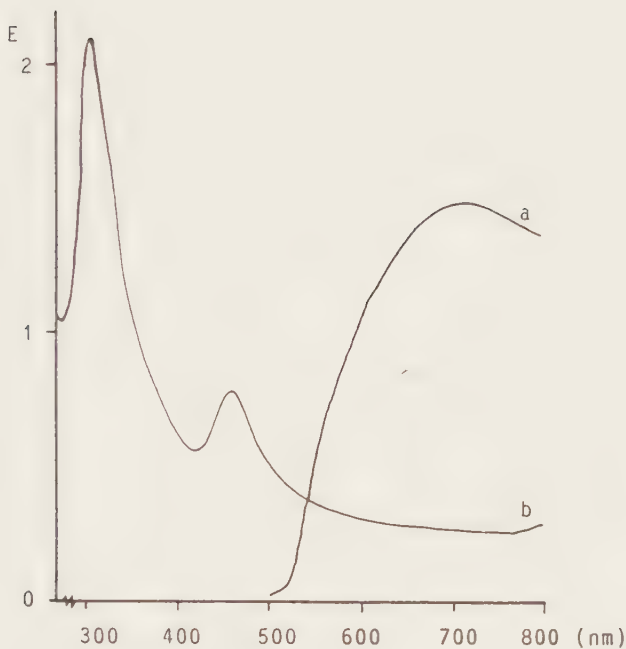


Abb. 44: Absorptionsspektren in DMSO von

a: $\{ \text{Cu}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}]_2 \}$ Montmorillonit (die Absorptionsspektren der auf die beiden unterschiedlichen Wege hergestellten Cu-Mercaptid-Montmorillonite sind deckungsgleich)

b: $\{ \text{Cu}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{14}\text{H}_{29}]_2 \}^{2+} (\text{Br}^-)_2$

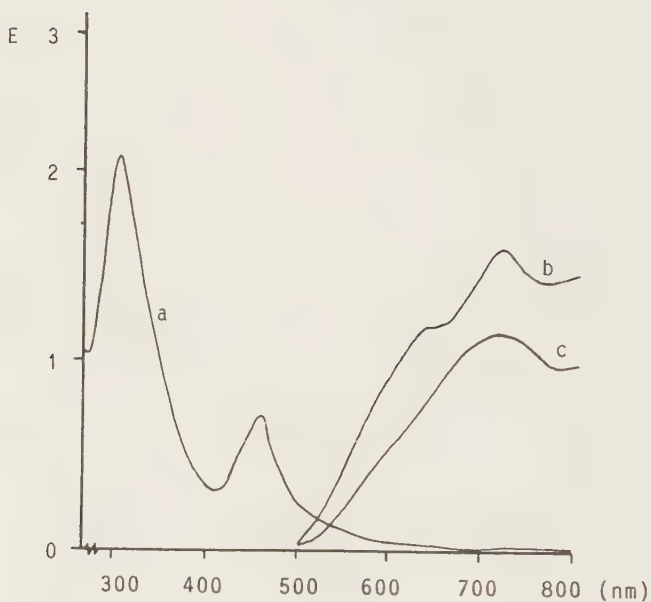


Abb. 45: Absorptionsspektren von

- a: $[\text{Fe}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{14}\text{H}_{29}]_2]^{2+}(\text{Br}^-)_2$ in CH_3OH
- b: $[\text{Fe}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}]_2]$ Montmorillonit in DMSO (die Absorptionsspektren der auf die beiden unterschiedlichen Wege hergestellten Fe-Mercaptid-Montmorillonite sind deckungsgleich)
- c: $[\text{Fe}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}]_2]$ Montmorillonit in CH_3OH

d) Röntgenographischer Beleg über die Schichtabstände
In Tabelle 9 sind die Schichtabstände d der bei 30 bzw. 65°C im Hochvakuum getrockneten, auf den beiden genannten Wegen hergestellten Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe, einander gegenübergestellt. Sie sind innerhalb der experimentellen Fehlergrenze identisch.

Tabelle 9: d -Werte (pm)
 $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ Montmorillonite

M^{2+}	R	{M[S-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂ R] ₂ }-Komplex hergestellt	
		außerhalb und eingeführt durch Ionenaustausch	innerhalb des Schichtzwischenraumes
Mn	n-C ₈ H ₁₇	13,7 ₂ · 10 ²	13,7 ₁ · 10 ²
"	n-C ₁₂ H ₂₅	17,8 ₀ "	17,8 ₁ "
"	n-C ₁₆ H ₃₃	25,3 ₉ "	25,3 ₈ "
Fe	n-C ₈ H ₁₇	13,7 ₂ "	13,7 ₁ "
"	n-C ₁₀ H ₂₁	14,0 ₅ "	14,0 ₆ "
"	n-C ₁₂ H ₂₅	17,7 ₉ "	17,8 ₀ "
"	n-C ₁₆ H ₃₃	25,3 ₇ "	25,3 ₉ "
Co	n-C ₈ H ₁₇	13,7 ₁ "	13,7 ₀ "
"	n-C ₁₀ H ₂₁	14,0 ₆ "	14,0 ₄ "
"	n-C ₁₂ H ₂₅	17,8 ₀ "	17,8 ₁ "
"	n-C ₁₄ H ₂₉	17,9 ₆ "	17,9 ₅ "
"	n-C ₁₆ H ₃₃	25,3 ₉ "	25,3 ₈ "
Cu	n-C ₈ H ₁₇	13,7 ₂ "	13,7 ₁ "
"	n-C ₁₀ H ₂₁	14,0 ₄ "	14,0 ₅ "
"	n-C ₁₂ H ₂₅	17,7 ₈ "	17,7 ₉ "
"	n-C ₁₄ H ₂₉	17,9 ₆ "	17,9 ₅ "
"	n-C ₁₆ H ₃₃	25,3 ₇ "	25,3 ₉ "
Zn	n-C ₈ H ₁₇	13,7 ₁ "	13,6 ₉ "
"	n-C ₁₂ H ₂₅	17,8 ₁ "	17,8 ₀ "
"	n-C ₁₄ H ₂₉	17,9 ₄ "	17,9 ₆ "
"	n-C ₁₆ H ₃₃	25,3 ₉ "	25,3 ₇ "
Cd*	n-C ₈ H ₁₇	13,8 ₃ "	13,8 ₄ "
"	n-C ₁₀ H ₂₁	14,0 ₅ "	14,0 ₆ "
"	n-C ₁₂ H ₂₅	17,8 ₁ "	17,8 ₀ "
"	n-C ₁₄ H ₂₉	17,9 ₆ "	17,9 ₇ "
"	n-C ₁₆ H ₃₃	25,2 ₄ "	25,2 ₄ "
Hg*	n-C ₈ H ₁₇	14,2 ₆ "	14,2 ₅ "
"	n-C ₁₀ H ₂₁	16,5 ₂ "	16,5 ₁ "
"	n-C ₁₂ H ₂₅	19,1 ₁ "	19,1 ₂ "
"	n-C ₁₄ H ₂₉	21,7 ₆ "	21,7 ₅ "
Pb*	n-C ₈ H ₁₇	14,2 ₄ "	14,2 ₂ "
"	n-C ₁₀ H ₂₁	16,5 ₀ "	16,4 ₈ "
"	n-C ₁₂ H ₂₅	19,1 ₂ "	19,1 ₀ "
"	n-C ₁₄ H ₂₉	21,7 ₅ "	21,7 ₂ "

* getrocknet bei 65°C, HV

Die d -Werte der Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe (IX) mit $R \leq n$ -Decyl- unterscheiden sich kaum von jenen der korrespondierenden 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammonium- (VIII) oder

Bis[2(alkyldimethyl-ammonium)ethyl]disulfid-montmorillonite (VII). Aufgrund der d-Werte kann man also hier nicht entscheiden, ob im Schichtzwischenraum des Montmorillonits tatsächlich Metall-Mercaptid-Komplexe (V) vorliegen. Erst ab $R \geq n$ -Dodecyl- unterscheiden sich die Schichtabstände der Montmorillonite (IX) deutlich von den jeweils korrespondierenden Montmorilloniten (VII) und (VIII). Da die Eisen-, Kobalt-, Nickel- und Kupfer-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe (IX) charakteristische Farben aufweisen ((IX) mit Eisen gelbbraun, mit Kobalt hellblau, mit Nickel mittelbraun, mit Kupfer rotbraun) und diese Farben unabhängig von der Länge der n-Alkylreste R sind, darf man annehmen, daß diese Metall-Mercaptid-Komplexe tatsächlich im Schichtzwischenraum des Montmorillonits existieren, auch wenn die d-Werte wenig charakteristisch sind. Die d-Werte und das Intercalationsverhalten der Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe (IX), die keine charakteristische Farbe aufweisen, wie die Mangan-, Zink- und Cadmium-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe, sind innerhalb der experimentellen Fehlergrenze mit den oben genannten farbigen Komplexen (IX) identisch. Es ist daher anzunehmen, daß diese Komplexe (V) ebenfalls als Komplex im Schichtzwischenraum des Montmorillonits vorliegen. Tauscht man die Natriumionen in Natriummontmorillonit gegen Kupfer-, Nickel- oder Kobalt(II)ionen aus, beobachtet man von den Komplexen (IX) vollkommen verschiedene Farben: Kupfermontmorillonit ist schwach grün gefärbt, Nickelmontmorillonit ebenfalls und Kobaltmontmorillonit schwach rosa.

2.3.2 Schichtaufweitung des Montmorillonits in Abhängigkeit vom Metallion der Metall-Mercaptid-Komplexe

Aus den in Tabelle 9 und 10 zusammengefaßten d-Werten der Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe (IX) geht hervor, daß die Schichtabstände unabhängig vom Metallion sind, vorausgesetzt die Metallionen stehen in derselben Periode. Die d-Werte der Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Zink-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe sind innerhalb der experimentellen Fehlergrenze identisch. Dasselbe gilt auch für die Quecksilber- und Blei-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe.

Die Quecksilber- und Blei-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe mit $R \geq n$ -Decyl- weisen höhere Schichtabstände auf als die vorher genannten Komplexe. Dagegen bestehen zwischen den Cadmium-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexen und den Zink-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexen nur geringe Unterschiede.

Das deutet darauf hin, daß die Quecksilber- und Blei-Mercaptid-Dikationen in einer anderen Konformation im Schichtzwischenraum vorliegen als die Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu- und Zn-Mercaptid-Dikationen. Die Größe des Metallions spielt allerdings auch eine Rolle.

Tabelle 10: $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ -Montmorillonit-Komplexe (getrocknet bei 30°C, HV)

		$\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ -Komplex hergestellt			
		innerhalb des		außerhalb und eingeführt	
		Schichtzwischenraumes		durch Ionenaustausch	
R	d-Werte (pm) Ni ²⁺	R	M ²⁺	d-Werte (pm)	
-CH ₃	13,6 ₆ · 10 ²	-CH ₃	Mn	13,6 ₆	· 10 ²
n-C ₈ H ₁₇	13,7 ₁ "	"	Fe	13,6 ₆	"
n-C ₁₀ H ₂₁	14,0 ₅ "	"	Co	13,6 ₃	"
n-C ₁₂ H ₂₅	17,8 ₁ "	"	Ni	13,6 ₆	"
n-C ₁₄ H ₂₉	17,9 ₆ "	"	Cu	13,6 ₅	"
n-C ₁₆ H ₃₃	25,3 ₉ "	"	Zn	13,6 ₆	"
n-C ₂₀ H ₄₁	30,4 ₅ "	"	Cd*	13,5 ₆	"
-CH ₃ (Pb ²⁺)	13,5 ₉ "	"	Pb*	13,6 ₀	"
		"	Hg*	13,5 ₉	"
		n-C ₁₀ H ₂₁	Mn	14,0 ₆	"
		n-C ₁₄ H ₂₉	"	17,9 ₆	"
		n-C ₂₀ H ₄₁	"	30,4 ₄	"
		n-C ₂₀ H ₄₁ **	"	39,9 ₉	"
		n-C ₁₄ H ₂₉	Fe	17,9 ₃	"
		n-C ₂₀ H ₄₁	Fe	30,4 ₄	"
		n-C ₂₀ H ₄₁ **	"	39,9 ₉	"
		n-C ₂₀ H ₄₁	Co	30,4 ₂	"
		n-C ₂₀ H ₄₁ **	"	39,9 ₉	"

Fortsetzung von Tabelle 10:

[M[S-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂ R] ₂]-Komplex hergestellt		außerhalb und eingeführt	
innerhalb des Schichtzwischenraumes		durch Ionenaustausch	
R	M ²⁺	d-Werte (pm)	
n-C ₂₀ H ₄₁	Cu	30,4 ₂	·10 ²
n-C ₂₀ H ₄₁ **	"	39,9 ₉	"
n-C ₁₀ H ₂₁	Zn	14,0 ₄	"
n-C ₂₀ H ₄₁	"	30,4 ₀	"
n-C ₂₀ H ₄₁ **	"	39,9 ₈	"
n-C ₂₀ H ₄₁	Cd*	30,4 ₅	"
n-C ₂₀ H ₄₁ **	"	39,9 ₈	"
n-C ₁₈ H ₃₇	Hg*	24,5 ₄	"
n-C ₁₈ H ₃₇	"	26,7 ₆	"
n-C ₁₈ H ₃₇	Pb*	24,5 ₄	"
n-C ₁₈ H ₃₇	"	26,7 ₇	"

*getrocknet bei 65°C, HV

**zusätzlich zu den austauschfähigen Kationen sind

{M[S-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂R]₂}²⁺ (Br⁻)₂-Ionenpaare intercaliert

2.3.3 Schichtaufweitung des Smectits in Abhängigkeit von der Länge der n-Alkylreste R im Metall-Mercaptid-Dikation

2.3.3.1 Hg- und Pb-Mercaptid-Smectit-Komplexe

Die Aufweitung der Smectitschichten durch die Metall-Mercaptid-Dikationen ist stark abhängig von der Länge ihrer n-Alkylreste R.

Sowohl die Schichtabstände der Quecksilber- und Blei-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe als auch die der Quecksilber- und Blei-Mercaptid-Beidellit-Komplexe sind innerhalb der experimentellen Fehlergrenze identisch (vgl. Tab. 11). Bei den Montmorillonit-Komplexen mit n-Alkylresten R ≥ n-Octyl- nimmt der Schichtabstand linear um ≈ 127 pm bei Verlängerung der n-Alkylreste um je eine Methylengruppe zu (vgl. Abb. 46). Dies könnte für R ≥ n-Dodecyl- auf das Vorliegen von Bilayerschichten hindeuten, wobei die n-Alkylreste weitgehend in all-anti Konformation vorliegen und mit der Silicatschicht einen Winkel von ≈ 45° einschließen sollten.

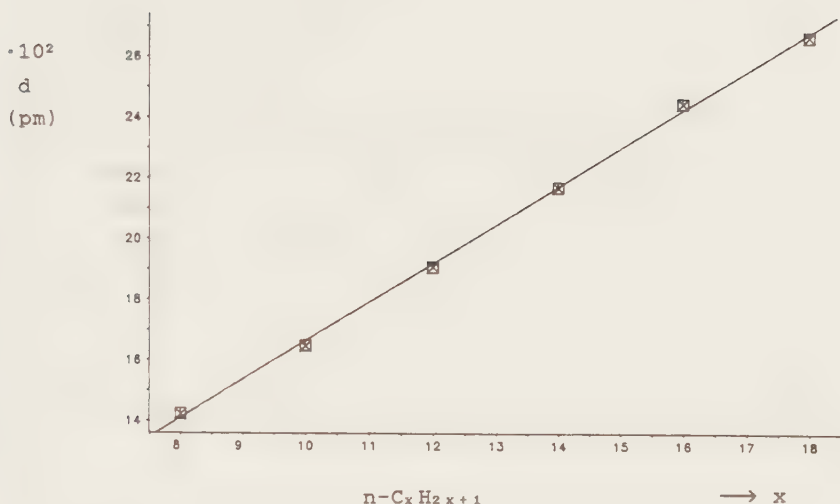


Abb. 46: Schichtabstandszunahme von $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ {Montmorillonit} mit Zunahme der C-Atomzahl x im n-Alkylrest $R = n-C_xH_{2x+1}$
 $\square$: $M = Hg$; $\times$: $M = Pb$

Um die Schichtabstände näher zu deuten, ist wieder eine Abschätzung des Flächenbedarfs der Metall-Mercaptid-Dikationen erforderlich. $\{Hg[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_3]_2\}^{2+}$ -Ionen weisen einen Flächenbedarf von $\approx 82 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$ auf, d.h. $\approx 41 \cdot 10^4 \text{ pm}^2/\text{Ladung}$, $\{Hg[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_8H_{17}]_2\}^{2+}$ -Ionen $\approx 75 \cdot 10^4 \text{ pm}^2/\text{Ladung}$. Zwischen den Metall-Mercaptid-Dikationen mit $R = \text{Methyl-}$ befinden sich beträchtliche Hohlräume, während jene mit $R = \text{n-Octyl-}$ bereits eine etwas größere Oberfläche aufweisen, als die ihnen in Montmorillonit zur Verfügung stehende Äquivalentfläche von etwa $70 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$.

Die Komplexe mit R gleich Methyl-, n-Octyl- und n-Decyl- führen daher nur zu kleinen Schichtaufweitungen, d.h. die Alkylreste dieser Komplexkationen bilden nur Monoschichten mehr oder weniger flach liegender Moleküle, wobei die n-Octylketten nur wenig, die n-Decylketten dagegen etwas stärker in den dreidimensionalen Raum hineinragen sollten (Flächenbedarf der Komplexe mit R = n-Decyl- $\approx 85 \cdot 10^4 \text{ pm}^2/\text{Ladung}$). Beim n-Dodecylderivat (Flächenbedarf $\approx 95 \cdot 10^4 \text{ pm}^2/\text{Ladung}$) könnten Doppelschichten vorliegen (d = 1910 pm). Beim n-Tetradecylderivat (Flächenbedarf $\approx 105 \cdot 10^4 \text{ pm}^2/\text{Ladung}$) könnten sich Pseudodreifachschichten ausbilden. Der räumliche Bau der Metall-Mercaptid-Dikationen spricht allerdings gegen diese Anordnung. "Paraffinartige" Strukturen sind daher wahrscheinlicher. Das könnte auch bei den n-Hexadecyl- (Flächenbedarf $\approx 114 \cdot 10^4 \text{ pm}^2/\text{Ladung}$) und n-Octadecylderivaten (Flächenbedarf $\approx 124 \cdot 10^4 \text{ pm}^2/\text{Ladung}$) der Fall sein.

Beidellit weist eine um rund $16 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$ kleinere Äquivalentfläche auf als Montmorillonit. Die Schichtabstände der Quecksilber- und Blei-Mercaptid-Beidellit-Komplexe sind allerdings nur wenig höher als die der korrespondierenden Montmorillonit-Komplexe, so daß analoge Strukturverhältnisse vorliegen dürften. Bei den Beidellit-Komplexen sollte die Packungsdichte der Alkylketten etwas höher sein.

Tabelle 11: $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ Montmorillonite getrocknet bei 65°C, HV

R	M = Hg				M = Pb			
	d [pm]		δd [pm]		d [pm]		δd [pm]	
-CH ₃	13,5 ₉	$\cdot 10^2$	4,4 ₉	$\cdot 10^2$	13,6 ₀	$\cdot 10^2$	4,5 ₀	$\cdot 10^2$
n-C ₈ H ₁₇	14,2 ₃	"	5,1 ₃	"	14,2 ₄	"	5,1 ₄	"
n-C ₁₀ H ₂₁	16,5 ₁	"	7,4 ₁	"	16,5 ₂	"	7,4 ₂	"
n-C ₁₂ H ₂₅	19,1 ₂	"	10,0 ₂	"	19,1 ₂	"	10,0 ₂	"
n-C ₁₄ H ₂₉	21,7 ₆	"	12,6 ₆	"	21,7 ₅	"	12,6 ₅	"
n-C ₁₆ H ₃₃	24,5 ₄	"	15,4 ₄	"	24,5 ₄	"	15,4 ₄	"
n-C ₁₈ H ₃₇	26,7 ₆	"	17,6 ₆	"	26,7 ₇	"	17,6 ₇	"
n-C ₁₀ H ₂₁ *	17,3 ₂	"	8,2 ₂	"	17,3 ₀	"	8,2 ₀	"
n-C ₁₆ H ₃₃ *	25,5 ₃	"	16,4 ₃	"	25,5 ₃	"	16,4 ₃	"

$\delta d = d - d_{\text{silicatschicht}}$ ($d_{\text{silicatschicht}} = 910 \text{ pm}$)

*: -Beidellit

2.3.3.2 Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu- und Zn-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe

Die geringe Schichtaufweitung durch die in Tabelle 12 aufgeführten Metall-Mercaptid-Dikationen mit R = Methyl-, n-Octyl- und n-Decyl- deutet auf eine Monoschichtstruktur hin, wobei die n-Decylketten etwas in den dreidimensionalen Raum hineinragen könnten, denn der Flächenbedarf eines Metall-Mercaptid-Dikations mit R = n-Decyl- beträgt etwa $82 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$ und ist somit größer als die zur Verfügung stehende Äquivalentfläche von $\approx 70 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$.

Bei R = n-Dodecyl- und n-Tetradecyl- findet man eine Schichtaufweitung, die für eine Doppelschicht mit flach liegenden n-Alkylketten spricht.

Die n-Hexadecylderivate führen zu einer deutlich größeren Schichtaufweitung. Vermutlich bilden die n-Hexadecylketten eine "paraffinartige" Struktur.

Die Schichtabstände der Cadmium-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe unterscheiden sich nur geringfügig von den oben diskutierten Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexen. Die Strukturverhältnisse sind daher mit großer Wahrscheinlichkeit analog.

Sind $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{20}H_{41}]_2\}^{2+} (Br^-)_2$ -Ionenpaare zusätzlich intercaliert, wird eine riesige Schichtaufweitung beobachtet (rund 3090 pm). Sie deutet auf eine "paraffinartige" Anordnung der n-Alkylketten in Bilayerschichten hin (vgl. Intercalation von "Disulfid"salz bei den "Disulfid"montmorilloniten mit R $\geq$ n-Hexadecyl- Abschn. 2.1).

Tabelle 12: $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ -Montmorillonit-Komplexe
(getrocknet bei 30°C, HV)

R	d* (pm)	δd (pm)
-CH ₃	13,6 ₆ · 10 ²	4,5 ₆ · 10 ²
n-C ₈ H ₁₇	13,7 ₂ "	4,6 ₂ "
n-C ₁₀ H ₂₁	14,0 ₅ "	4,9 ₅ "
n-C ₁₂ H ₂₅	17,8 ₀ "	8,7 ₀ "
n-C ₁₄ H ₂₉	17,9 ₅ "	8,8 ₅ "
n-C ₁₆ H ₃₃	25,3 ₉ "	16,2 ₉ "
n-C ₂₀ H ₄₁	30,4 ₆ "	21,3 ₆ "
n-C ₂₀ H ₄₁ **	39,9 ₈ "	30,8 ₈ "

$\delta d = d - d_{\text{silicatschicht}}$ ($d_{\text{silicatschicht}} = 910$ pm)

* dieser d-Wert ist der Mittelwert der d-Werte der Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu- und Zn-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe

** $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{20}H_{41}]_2\}^{2+}(Br^-)_2$ -Ionenpaare sind zusätzlich zu den austauschfähigen Kationen intercaliert

3. Intercalationen

Ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit war, ob und in welchem Maße die Smectite mit organischen Zwischenschichtkationen neutrale polare Moleküle intercalieren.

3.1 Intercalation "kleiner" Moleküle

3.1.1 Intercalationen in "Disulfid"-Montmorillonite und -Beidellite

Als Modellbeispiele wurden verschiedene kleine Moleküle von sehr unterschiedlichem räumlichem Bau und unterschiedlicher Polarität ausgewählt wie z. B. Wasser, Methanol, 1-Hexanol, Dimethylsulfoxid, Toluol, Acetonitril, Benzonitril und Nitrobenzol.

Mit Wasser trat in allen Fällen eine Schichtaufweitung ein. Die Aufweitung hing stark von der Länge der n-Alkylreste R im "Disulfid"dikation ab. Die Montmorillonitderivate mit R = Methyl zeigten eine Schichtaufweitung von 600 pm, mit n-Octyl- 1200 pm, mit n-Decyl- und n-Dodecyl- 1380 pm und mit n-Tetradecyl- 1690 pm.

Die Zahl der Intercalatmoleküle (z. B. Wasser) pro Elementarzelle läßt sich aus der Volumenzunahme durch die Intercalation und dem Molekülvolumen $V_{\text{Molekül}}$ der Intercalatmoleküle berechnen nach $\delta V/V_{\text{Molekül}} = \text{Zahl der Intercalatmoleküle pro Elementarzelle ((Si,Al)}_8\text{O}_{20}\text{-Einheit})$.

$$\delta V = a \cdot b \cdot \delta d = 517 \text{ pm} \cdot 894 \text{ pm} \cdot \delta d \text{ pm}; \delta d = d_{\text{kation-Montmorillonit-Intercalationskomplex}} - d_{\text{kation-Montmorillonit}}.$$

Die Molekülvolumina werden aus ihren molaren Massen und ihren Dichten (entnommen aus dem Handbook of Chemistry and Physics) berechnet: $V_{\text{Molekül}} = \text{MM/Dichte} \cdot N_L$.

Geht man davon aus, daß die Wassermoleküle im Schichtzwischenraum das gleiche Volumen beanspruchen wie in Wasser von 4°C, so werden für die Zahl der H₂O-Moleküle pro Elementarzelle für R = Methyl- ca. 15, R = n-Octyl- ca. 30, R = n-Decyl- und n-Dodecyl- ca. 35 und R = n-Tetradecyl- ca. 43 H₂O Moleküle/Si₈O₂₀-Einheit errechnet. Geht man von dem lockereren Bau und damit größeren Volumenbedarf in Gashydraten aus, erniedrigt sich die Zahl auf ca. 79 %.

Verwunderlich ist, daß die Quellfähigkeit mit zunehmender Länge der n-Alkylreste R im "Disulfid"dikation stieg, denn je länger der Alkylrest ist, desto weniger hydrophil sollte der Schichtzwischenraum sein. Offensichtlich erleichtert die Doppelschichtstruktur der Dodecyl- und Tetradecylderivate im Vergleich zur Monoschichtstruktur der kürzerkettigen Alkylreste die Intercalation. Die zur Schichtaufweitung aufzuwendende Energie sollte mit $1/d^2$ abnehmen. Demgegenüber scheint der zunehmend hydrophobe Charakter der Schichtzwischenräume, bedingt durch die längeren n-Alkylreste, keine Rolle zu spielen. Die Hydratation der Silicatschichten verläuft exotherm, während die "Disulfid"dikationen praktisch nicht hydratisieren sollten. Es wäre auch möglich, daß die Silicatschichten die "Disulfid"dikationen in eine energetisch ungünstige Konformation zwingen. Diese könnte durch die mit der Wasserintercalation einhergehende Schichtaufweitung aufgehoben werden.

Zur Solvatation der Silicatschichten sollten pro Elementarzelle in einer Doppelschicht ca. 12 H₂O-Moleküle ausreichen. Tatsächlich werden aber 15 - 43 (bzw. 12 - 33) H₂O-Moleküle intercaliert. Man muß daher auch diskutieren, daß in bestimmten Bereichen die Wassermoleküle Cluster ausbilden könnten, ähnlich wie bei den Gashydraten (v. Stackelberg, M. u. Müller, H. R. 1954). Ein solcher Cluster, aufgebaut aus 24 H₂O-Molekülen, hat einen van der Waals-Durchmesser von maximal 1200 pm, könnte also zwischen die Schichten passen. In seinem Hohlraum könnten zwei weitere Wassermoleküle sitzen.

Solchen Clustern könnten auch einseitig offene Einheiten angebaut sein, in deren Innenraum ein Teil der n-Alkylreste hineinragen könnte.

Die Alkylketten der "Disulfid"dikationen könnten "paraffinartige" Strukturen ausbilden und so die großen Schichtabstände weiter stabilisieren.

Es könnte auch sein, daß im Schichtzwischenraum, ähnlich wie in flüssigem Wasser, Bereiche auftreten die der Struktur von Eis entsprechen.

Tabelle 13: $[R(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]-$
Montmorillonite

R	d-Werte ($\cdot 10^2$ pm) getr.	d-Werte ($\cdot 10^2$ pm) unter							
	65°C, H ₂ O HV	CH ₃ OH	1-Hexa- nol	DMSO	CH ₃ CN	Benzo- nitril	Tolu- ol	Nitro- benzol	
-CH ₃	13,7	19,7	13,7	13,7	14,0	14,1	-	14,1	-
n-C ₈ H ₁₇	13,9	25,9	13,9	14,1	23,3	14,3	15,0	14,3	13,9
n-C ₁₀ H ₂₁	14,7	28,5	15,0	16,7	26,0	16,4	15,5	16,4	26,4
n-C ₁₂ H ₂₅	19,2	33,0	31,5	34,0	27,6	31,6	22,7	31,6	40,2
n-C ₁₄ H ₂₉	19,2	36,1	31,6	34,7	28,5	44,2	36,8	44,2	49,1
n-C ₁₆ H ₃₃	22,2	-	33,0	35,3	-	-	-	-	-
n-C ₁₈ H ₃₇	24,7	-	33,4	36,8	-	-	-	-	-

Tabelle 14: $[R(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]-$
Beidellite

R	d-Werte ($\cdot 10^2$ pm) getr.		d-Werte ($\cdot 10^2$ pm) unter						
	65°C, HV	H ₂ O	CH ₃ OH	1-Hexa- nol	DMSO	CH ₃ CN	Benzo- nitril	Tolu- ol	Nitro- benzol
n-C ₈ H ₁₇	19,5	21,6	28,4	31,0	26,8	29,1	33,7	32,7	31,6
n-C ₁₀ H ₂₁	27,6	29,2	31,6	35,3	27,6	29,5	35,3	36,8	35,3
n-C ₁₂ H ₂₅	28,5	30,5	32,7	36,2	31,0	30,9	36,8	40,2	36,8
n-C ₁₄ H ₂₉	30,5	36,7	35,1	36,8	33,3	33,3	40,5	44,2	39,2
n-C ₁₆ H ₃₃	32,7	37,4	35,1	36,8	33,3	33,3	40,9	45,1	47,8
n-C ₁₈ H ₃₇	36,8	38,4	44,2	44,6	40,2	37,1	46,5	46,5	48,5
n-C ₂₀ H ₄₁	41,1	42,1	44,6	47,8	46,5	43,7	49,1	53,9	48,8

Die "Disulfid"beidellite sind mit Wasser wesentlich weniger gequollen als die korrespondierenden Montmorillonitderivate ($\delta d = 210$ pm für R = n-Octyl-, 160 pm für R = n-Decyl-, 200 pm für R = n-Dodecyl-, 620 pm für R = n-Tetradecyl-, 470 pm für R = n-Hexadecyl-, 160 pm für R = n-Octadecyl- und 100 pm für R = n-Eicosyl-). Das Maximum der Schichtaufweitung liegt wiederum beim n-Tetradecylderivat. Man bleibt hier auf Spekulationen angewiesen. Es scheint so zu sein, daß bei der höheren Schichtladung ein normaler Verband wie in flüssigem Wasser oder Eis nicht mehr möglich ist, so daß hier eher mit Einzelmolekülen gerechnet werden muß, welche die Hohlräume zwischen den Alkylketten stabilisieren. Nur an den Silicatschichten selbst könnten auch Wasserstoffbrückenbindungen zu deren O-Atomen hin wirksam werden. Das Quellungsverhalten mit Methanol zeigt gewisse Ähnlichkeiten.

Im Gegensatz zum Verhalten mit Wasser trat mit Methanol keine Schichtaufweitung des Montmorillonits auf, wenn die längsten Alkylreste im "Disulfid"dikation Methyl-, n-Octyl- bzw. n-Decyl- waren. Auch hier war der Unterschied zu den entsprechenden Beidellitderivaten ausgeprägt, welche Methanol unter beachtlicher Schichtaufweitung aufnahmen.

In einer gewissen Weise erinnert dieses Verhalten an n-Alkylammoniumsmectite. Bei diesen trat mit Wasser oder Methanol nur dann eine Quellung auf, wenn im trockenen Zustand der Schichtabstand einer Monoschichtstruktur bereits überschritten war (Lagaly G. und Weiß A. 1971).

Im vorliegenden Fall wird dieser beim Montmorillonit mit $R = n$ -Dodecyl- erreicht, beim Beidellit bereits mit n -Octyl-. Ansonsten ist der Unterschied zur Quellung der n -Alkylammonium-Montmorillonite mit kleinen Molekülen jedoch recht beachtlich. Bei letzteren findet man meistens von der Größe des n -Alkylammoniumions abhängige Abstände, die sich nur wenig unterscheiden und so gedeutet werden, daß sich die Alkylketten der Kationen steil aufstellen und die Neutralkmoleküle nur die dazwischenliegenden Hohlräume ausfüllen. Im vorliegenden Falle läßt sich ein so einfaches Bild nicht verwenden. Auffällig ist, daß n -Hexanol auch nur bei den Präparaten mit einem längeren Alkylrest im "Disulfid"dikation zu einer stärkeren Schichtaufweitung führt. Auch mit Acetonitril, Benzonitril, Toluol und Nitrobenzol ist das Intercalationsverhalten vergleichbar. In den Montmorillonitderivaten tritt eine deutliche Intercalation mit einer beachtlichen Schichtaufweitung erst ab den Derivaten mit $R \geq n$ -Dodecyl- ein. Beim Beidellit ist diese Abhängigkeit nicht gegeben und die Schichtaufweitung ist in allen Fällen beachtlich.

3.1.2 Intercalationen in "Mercaptan"montmorillonite

Auch mit den "Mercaptan"kationen im Schichtzwischenraum wurden ähnliche Ergebnisse erzielt. Von den in der Tabelle 15 aufgeführten polaren Verbindungen waren nur die langkettigen Alkanole und Acetonitril bei kleinen Alkylresten im Kation reaktiv.

Ein detaillierter Vergleich der Werte in der Tabelle 15 ergibt keine einfache Systematik. Hier sind also grundsätzlich sehr spezifische Wechselwirkungen zu erwarten.

Beim Methylderivat gilt wiederum, daß eine gewisse Intercalation stattgefunden haben könnte, ohne daß dies nach außen sichtbar wird, weil erhebliche Hohlräume zwischen den "Mercaptan"kationen vorhanden sind (vgl. Abschn. 2.2).

Das Octylderivat ist mit Propionamid, THF und DMSO nicht und mit Methanol und 1-Hexanol nur wenig gequollen. DMSO wurde nur in das Decyl- und Dodecylderivat intercaliert. Mit THF trat mit allen Derivaten fast keine Quellung ein, während Propionamid von den Derivaten mit $R \geq n$ -Tetradecyl- mäßig intercaliert wurde. Methanol und 1-Hexanol wurde für $R \geq n$ -Tetradecyl- in großer Menge intercaliert. Im Gegensatz zu den "Disulfid"montmorilloniten intercalierten hier das Hexadecyl- und das Eicosylderivat wesentlich größere Mengen als das Tetradecylderivat.

Tabelle 15: $[\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]$ Montmorillonite

R	d-Werte ($\cdot 10^2$ pm)								
	Me- tha- nol	1-He- xa- nol	1-Oc- ta- nol	1-De- ca- nol	1-Do- deca- nol	DMSO	THF	Pro- pion- amid	Ace- toni- tril
-CH ₃	14,2	16,5	17,9	19,6	20,0	13,8	13,9	13,9	20,5
n-C ₈ H ₁₇	14,3	16,5	17,9	20,0	20,6	14,8	14,3	14,8	20,6
n-C ₁₀ H ₂₁	14,3	16,5	17,9	20,0	21,6	16,7	15,6	16,1	20,8
n-C ₁₂ H ₂₅	17,9	18,9	19,6	20,6	25,2	17,3	16,0	17,3	21,0
n-C ₁₄ H ₂₉	23,4	33,2	35,3	37,4	40,2	17,4	18,0	18,9	32,2
n-C ₁₆ H ₃₃	35,3	38,4	40,5	42,5	49,6	20,8	20,1	22,7	33,3
n-C ₂₀ H ₄₁	37,2	40,9	43,7	46,0	49,6	23,9	23,3	27,4	35,3

3.1.3 Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Intercalationskomplexe mit Acetonitril, Propionamid, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Toluol, n-Alkanthiolen und Wasser

Das kleine Acetonitril führte bei allen Montmorillonit-Komplexen (IX) zu einer beachtlichen Schichtaufweitung (vgl. Tab. 16 a und b). Dabei scheinen bestimmte Aufweitungsbeträge bevorzugt zu sein. Wie die Ergebnisse in Tabelle 16 a zeigen, ist eine Aufweitung von $6,6 \pm 0,3 \cdot 10^2$ pm zwölfmal beobachtet worden, bei vier weiteren Proben liegt die Aufweitung zwischen 14,2 und $15,1 \cdot 10^2$ pm und nur bei zwei Präparaten dazwischen. Die Werte von ca. $6,6 \cdot 10^2$ pm könnten auf Acetonitrilmonoschichten, die Werte von 14,2 - $15,1 \cdot 10^2$ pm auf Acetonitrildoppelschichten hindeuten. Acetonitril tritt über sein freies Elektronenpaar am Stickstoff mit den Metallionen der Metall-Mercaptid-Dikationen in Wechselwirkung.

Das relativ polare Propionamid führte nur bei den Montmorillonit-Komplexen (IX) mit $M = \text{Zn}$ und Cd und $R = \text{n-Dodecyl-}$ und n-Tetradecyl- zu einer größeren Schichtaufweitung. Propionamid wurde durch die Montmorillonit-Komplexe (IX) mit längeren oder kürzeren n-Alkylresten kaum intercaliert (vgl. Tab. 16 b). Die Werte von $0,5 - 0,7 \cdot 10^2$ pm deuten nur auf eine Auffüllung von Hohlräumen hin, welche eine Umstrukturierung der Alkylreste bewirkt hat.

Dimethylsulfoxid führte bei den Montmorillonit-Komplexen (IX) mit $M = \text{Zn}$ und Cd und $R = \text{Methyl-}$ kaum zu einer Schichtaufweitung (vgl. Tab. 16 b). Zwischen den "Disulfid"dikationen sind allerdings erhebliche Lücken vorhanden, so daß DMSO intercaliert werden kann, ohne eine merkliche Schichtaufweitung zu bewirken. Betrachtet man die Komplexe (IX) mit $n\text{-Octyl-}$ bis $n\text{-Hexadecyl-}$ ketten, so stellt man fest, daß bis einschließlich $n\text{-Tetradecyl-}$ (Ausnahme: $M = \text{Hg}$) DMSO in zunehmendem Maße intercaliert wurde; nur (IX) mit $n\text{-Hexadecyl-}$ intercaliert weniger DMSO als mit $n\text{-Tetradecyl-}$, vermutlich weil die $n\text{-Hexadecylketten}$ in einer völlig anderen Anordnung ("paraffinartige" Struktur) vorliegen als die kürzeren Alkylketten. Die Montmorillonit-Komplexe (IX) mit $n\text{-Tetradecyl-}$ intercalierten wohl aufgrund ihrer gegenüber den Komplexen (IX) mit $n\text{-Octyl-}$ für die DMSO-Intercalation günstigeren Doppelschichtstruktur deutlich größere Mengen DMSO. Schichtaufweitungen um ca. 400 pm wurden auch bei der Intercalation von DMSO in Kaolinit gefunden.

Der ziemlich unpolare zyklische Ether Tetrahydrofuran (THF) wurde nur von den Montmorillonit-Komplexen (IX) mit $R \leq n\text{-Dodecyl-}$ intercaliert.

Tabelle 16 a: $\{M[S\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2R]_2\}$ Montmorillonit-Intercalationskomplexe mit Acetonitril, THF, 1-Dodecanthiol, 1-Hexadecanthiol und 1-Octadecanthiol

δd-Werte (·10 ² pm)								
R	Acetonitril			Tetrahydrofuran		n-C _x H _{2x+1} SH		
	M = Zn	M = Cd	M = Hg	M = Zn	M = Cd	x =		
						12	16	18
						M = Zn		
-CH ₃	6,6	7,0	6,4	0,1	0,2	0,1	0,6	0,6
n-C ₈ H ₁₇	6,9	6,7	6,3	0,1	0	0,3	0,5	0,6
n-C ₁₀ H ₂₁	6,5	6,5	6,6	0	0	0,2	0,4	0,7
n-C ₁₂ H ₂₅	14,2	14,2	6,4	17,0	17,0	0,7	5,4	20,9
n-C ₁₄ H ₂₉	15,0	15,1	6,0	18,5	18,5	0,6	22,9	26,2
n-C ₁₆ H ₃₃	9,9	10,1	5,7	14,1	14,2	1,2	17,9	24,4
n-C ₁₈ H ₃₇	-	-	4,8	-	-	-	-	-

$$\delta d = d_{\text{metall-Mercaptid-Montmorillonit+Intercalat}} - d_{\text{metall-Mercaptid-Montmorillonit}}$$

Tabelle 16 b: $[M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2]$ Montmorillonit-Intercalationskomplexe mit DMSO, Propionamid und Toluol

δd -Werte ($\cdot 10^2$ pm)							
R	DMSO			Propionamid			Toluol
	M = Zn	M = Cd	M = Hg	M = Zn	M = Cd	M = Hg	M = Co
-CH ₃	0,1	0,5	4,4	0,5	0,7	0,7	-
n-C ₈ H ₁₇	3,5	3,3	4,2	0,5	0,4	2,1	2,9
n-C ₁₀ H ₂₁	4,4	4,4	2,0	2,0	2,0	1,2	2,9
n-C ₁₂ H ₂₅	12,9	12,9	3,0	5,5	5,4	1,0	2,7
n-C ₁₄ H ₂₉	21,1	21,1	2,8	8,0	8,0	1,4	2,9
n-C ₁₆ H ₃₃	14,8	14,9	1,0	1,1	1,2	0,7	2,6
n-C ₁₈ H ₃₇	-	-	0	-	-	1,0	-

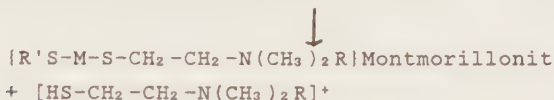
$$\delta d = d_{\text{Metall-Mercaptid-Montmorillonit+Intercalat}} - d_{\text{Metall-Mercaptid-Montmorillonit}}$$

Toluol führte bei allen untersuchten Montmorillonit-Komplexen (IX) zu nahezu gleichen Schichtaufweitungen (vgl. Tab. 16 b). Die Aufweitung ist etwas kleiner als der Durchmesser eines flach liegenden Aromaten. Es dürfte sich hier daher im wesentlichen um eine mit der Intercalation verbundenen Umorientierung der n-Alkylreste der Metall-Mercaptid-Dikationen handeln.

Auch bei der Intercalation von n-Alkanthiolen wurde keine regelmäßige Schichtaufweitung beobachtet.

1-Dodecanthiol wurde weder von langkettigen noch von kurzkettigen Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexen (IX) intercaliert, während 1-Hexadecanthiol und 1-Octadecanthiol nur von (IX) mit kurzen n-Alkylresten (bis einschließlich n-Decyl-) nicht intercaliert wurde (vgl. Tab. 16 a). Ab n-Hexadecanthiol reicht die van der Waals-Wechselwirkung zwischen den n-Alkylresten der Komplexe (IX) und den n-Alkylketten der n-Alkanthiole offenbar aus, um die Struktur genügend zu stabilisieren (es könnten sich paraffinartige Strukturen ausbilden).

Die Intercalation von 1-Dodecanthiol könnte kinetisch gehemmt sein, denn 1-Dodecanthiol wurde bei RT angeboten, d.h. bei etwa 20°C, 1-Hexadecanthiol und 1-Octadecanthiol dagegen bei 55°C. Wegen des hohen Dampfdrucks und üblen Geruchs wurde nicht versucht, 1-Dodecanthiol bei höherer Temperatur zu intercalieren. Außerdem könnte die kürzere n-Alkylkette des 1-Dodecanthiols eine Rolle spielen, die natürlich keine so starken van der Waals-Kräfte ausbilden kann als die des 1-Octadecanthiols. Die Intercalation von n-Alkanthiolen könnte zu einem Austausch der Liganden der Metall-Mercaptid-Dikationen führen:



Dieser Austausch könnte dadurch begünstigt sein, daß bei dieser Reaktion einfach positiv geladene Metall-Mercaptid-Kationen entstehen und sich die positiven Ladungen besser an die in den Silicatschichten fixierten negativen Ladungen annähern können. Belege dafür wurden allerdings nicht gefunden.

Die Metall-Mercaptid-Komplexe mit $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ und Cd werden von Wasser allmählich hydrolysiert. Auch in Montmorillonit führt die Behandlung mit Wasser allmählich zu einer Zersetzung dieser Metall-Mercaptid-Dikationen. Im Gegensatz dazu sind die Hg - und Pb -Mercaptid-Komplexe in Wasser stabil und darin unlöslich.

3.1.4 Wechselwirkung der Hg- und Pb-Mercaptid-Smectit-Komplexe mit H₂O

Wie komplex die Wechselwirkung mit Wasser sein kann, zeigen die eingehenden Untersuchungen an den Blei- und Quecksilber-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexen. Diese nahmen bereits aus feuchter Luft beträchtliche Mengen Wasser auf: die Komplexe mit R = n-Hexadecyl- und n-Octadecyl- bei 15 - 20°C, diejenigen mit kürzeren n-Alkylresten erst bei 4°C in merklichem Ausmaß. Große Schichtabstände begünstigen offenbar die Aufnahme von Wasser. Diese Wasseraufnahme erfolgte relativ langsam; erst nach sieben Tagen erreichte der Schichtabstand den Endwert.

Bei absolutem Feuchtigkeitsausschluß trat bei 4°C dagegen keine Schichtaufweitung ein. Daher sollte die Schichtabstandszunahme auf der Intercalation von Wasser beruhen. Nach 3 h bei 70°C schrumpften die Schichtabstände wieder auf ihre ursprünglichen Werte. Diese Gitterkontraktion ist mit einem Gewichtsverlust (Wasser) von $\approx 25\%$ verbunden, was 12 - 13 Wassermolekülen pro Elementarzelle oder 36 - 39 Wassermolekülen pro $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+}$ -Ion entspricht.

Wurden die Pb- und Hg-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe in DMSO hergestellt, zeigten sie nach 7 Tagen bei 4°C im Kühlschrank eine Schichtabstandszunahme um 800 bis 900 pm (vgl. Abb. 47 bzw. Tab. 97 im Anhang).

Wenn die Pb- und Hg-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe in Methanol hergestellt wurden, trat durch Feuchtigkeit (dieselben Bedingungen wie oben) nur eine Schichtaufweitung um ≈ 220 pm ein, was einem Gewichtsverlust von $\approx 6\%$ bzw. 3 Wassermolekülen pro Elementarzelle und 9 Wassermolekülen pro $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+}$ -Ion entspricht.

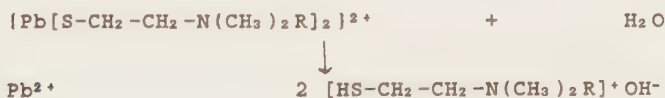
Die Ergebnisse sind in Abb. 47 zusammengefaßt. Die Schichtabstände, abhängig von der Länge der n-Alkylreste R im Kation, ergeben unabhängig vom Trocknungszustand jeweils eine Gerade.

Bei den 65°C HV-getrockneten Pb- und

$\{\text{Hg}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_2\}$ Montmorilloniten mit $\text{R} = n\text{-Octyl- bis einschließlich } n\text{-Octadecyl-}$ zeigt die Gerade einen Anstieg von 127 pm/-CH₂-Gruppe; $r^2 = 0,9990$ ($r^2 = \text{Produkt der Regressionskoeffizienten}$). Die wasserhaltigen Derivate liefern ähnliche Steigungen (hergestellt in DMSO: 126 pm/-CH₂-Gruppe, $r^2 = 0,9994$; hergestellt in Methanol: 125 pm/-CH₂-Gruppe, $r^2 = 0,9999$). Diese Geraden (vergleiche Abb. 47) weisen fast dieselbe Neigung auf. In allen Fällen sollten die n -Alkylreste R , sofern sie wieder in all-anti-Konformation vorliegen, entweder senkrecht stehende Monoschichten (Neigungswinkel 90°) oder bimolekulare Schichten mit einem Neigungswinkel von 30° bilden.

Für die Ausbildung von van der Waals-Wechselwirkungen erscheint die bimolekulare Anordnung günstiger, da 30° geneigte Alkylketten einen Flächenbedarf F_0 von etwa $40 \cdot 10^4 - 48 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$ aufweisen und somit zu einem wesentlich kleineren Abstand der Alkylketten führen als senkrechtstehend ($20 \cdot 10^4 - 24 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$) (auf eine fixierte negative Ladung kommt eine n -Alkylkette; die Äquivalentfläche von Montmorillonit beträgt $\approx 70 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$).

Der regelmäßige Verlauf zeigt, daß das Verhalten der Komplexe wahrscheinlich nicht von Zersetzungsreaktionen z. B. gemäß folgender Gleichung herrührt:



Wenn diese oder eine ähnliche Reaktion eingetreten wären, dürfte die Schichtaufweitung bzw. -kontraktion nicht so gut reversibel sein.

Wasser wurde offensichtlich intercaliert, ohne die Metall-Mercaptid-Komplexe zu hydrolysieren.

Diese Hydratbildungen sind sehr überraschend, denn die Metall-Mercaptid-Dikationen sind mehr oder weniger hydrophob und die Hydratationsenergie der Metallionen sollte niedrig sein. Vielleicht wird die notwendige Energie durch Konformationsenergie geliefert, die bei der Umwandlung der Metall-Mercaptid-Dikationen in eine energetisch günstigere Konformation gewonnen wird, und durch die Hydratationsenergie der Metall-Mercaptid-Dikationen und der Silicatschichten. Im trockenen Zustand scheinen die Silicatschichten die Metall-Mercaptid-Dikationen in eine energetisch ungünstige Anordnung zu zwingen. Die Intercalation von Wasser führt zu einer beträchtlichen Schichtaufweitung.

Das für die Kationeneintauschreaktionen verwendete Lösungsmittel scheint eine entscheidende Rolle zu spielen. Vielleicht enthalten die in DMSO hergestellten Montmorillonite kleine Mengen DMSO, obwohl sie bei 65°C im Hochvakuum getrocknet wurden. DMSO hat eine große Affinität zu Wasser und könnte für die Intercalation von etwa 66 % des Wassers verantwortlich sein.

Die "Mercaptan"- und "Disulfid"-Montmorillonite zeigten keine analoge Reaktion mit Wasser aus feuchter Luft, sind jedoch erheblich unter Wasser gequollen.

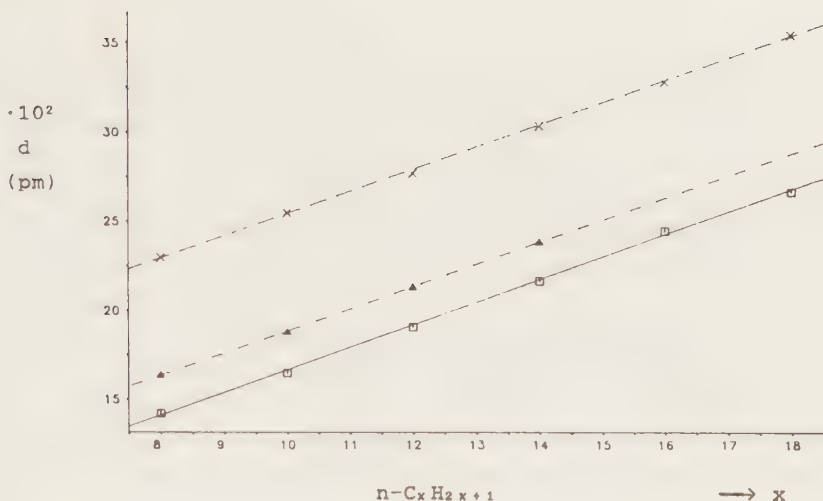


Abb. 47: Schichtabstandszunahme von

$\{\text{Hg}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]\}_2$ [Montmorillonit] mit Zunahme der Zahl der C-Atome im n-Alkylrest $\text{R} = \text{n-C}_x\text{H}_{2x+1}$

□: trocken, 65°, HV; x: mit H_2O , Hg-Mercaptid-Montmorillonit hergestellt in DMSO; Δ: mit H_2O , Hg-Mercaptid-Montmorillonit hergestellt in CH_3OH

Nähere Hinweise auf die Anordnung der Zwischenschichtkationen sollten sich aus der Untersuchung homologer Reihen von Intercalatomolekülen ergeben.

3.2 Intercalation von n-Alkanolen

3.2.1 Intercalationen in "Disulfid"-Montmorillonite, -Beidellite und "Mercaptan"montmorillonite

Wie die in Abschn. 3.1 berichteten Ergebnisse der Quellung mit Methanol und 1-Hexanol zeigen, ergibt sich kein einheitliches Bild. Wenn aber eine relativ dichte Packung von Alkylketten zu regelmäßigeren Strukturen führen kann, dann könnte dies unter Umständen auch durch systematischen Einbau verschieden langer n-Alkanole ermöglicht werden.

Die Intercalation von n-Alkanolen (n-Hexanol bis n-Eicosanol) in "Disulfid"smectite wurde eingehend untersucht. Bei den "Disulfid"montmorilloniten oberhalb der Doppellinie ist die Schichtaufweitung gegenüber den getrockneten Proben äußerst gering. In diesen "Disulfid"montmorilloniten bilden die "Disulfid"dikationen nur eine Monoschichtstruktur aus. Hier ist die Intercalation offensichtlich gehemmt. Eine analoge Hemmung der Alkanolaufnahme wurde auch von Lagaly und Weiß (1971) mit n-Alkylammonium-Smectiten beobachtet. Erst wenn die Kettenlänge im n-Alkylammoniumkation einen bestimmten Grenzwert überschreitet, erfolgte eine Quellung mit primären n-Alkanolen.

Bei den Beidellitderivaten traten dagegen bei allen Verbindungen hohe Schichtabstände auf und starke Schichtaufweitungen ein.

Betrachtet man z. B. Bis[2(dimethyltetradecyl-ammonium)ethyl]disulfid-montmorillonit und -beidellit und vergleicht den Anstieg des Schichtabstandes mit der Zunahme der Zahl der C-Atome in der n-Alkylkette der n-Alkanole (n-Hexanol bis n-Eicosanol; nur n-Alkanole mit gerader C-Atomzahl werden hier berücksichtigt), so stellt man fest, daß der Schichtabstand bei Verwendung eines n-Alkanols mit einer um jeweils zwei Methylengruppen längeren n-Alkylkette anstieg, jedoch um sehr unterschiedliche Beträge (vgl. Tab. 17).

Bei der Untersuchung des Intercalationsverhaltens eines bestimmten n-Alkanols in die Bis[2(alkyldimethyl-ammonium)ethyl]disulfid-smectite mit n-Alkylresten von n-Octyl- bis n-Eicosyl- wurde auch kein linearer Zusammenhang zwischen der Länge der n-Alkylketten und der Schichtaufweitung gefunden.

Die unregelmäßige Zunahme der Schichtaufweitung könnte mit der Wechselwirkung der Intercalatomoleküle mit den Kationen zusammenhängen, denn im Gegensatz zu den Alkanolen führen die n-Alkylnitrite und Säureamide zu regelmäßigeren Schichtaufweitungen (vgl. Abschn. D.3.3).

Die "Disulfid"beidellite führten mit allen n-Alkanolen zu einer Schichtaufweitung. Es wurde aber wiederum kein linearer Zusammenhang zwischen der Länge des n-Alkylrestes R im "Disulfid"dikation oder n-Alkanol und der Schichtaufweitung gefunden.

Im Gegensatz zu den kürzerkettigen n-Alkanolen wurden n-Tetradecanol und die höheren Alkanole in die Bis[2(alkyldimethyl-ammium)ethyl]disulfid-montmorillonite in größerer Menge intercaliert als in die korrespondierenden Beidellite. Die "Disulfid"montmorillonite mit $R \geq$ n-Dodecyl- intercalierten von allen Alkanolen größere Mengen als die korrespondierenden Beidellite (vgl. Tab. 19 u. 20).

Tabelle 17: $[R(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]-$
Montmorillonite

d-Werte ($\cdot 10^2$ pm)							
n-Alkanol n-C _x H _{2x+1} OH							
R	8	10	x = 12	14	16	18	20
-CH ₃	13,7	13,7	13,8	13,8	13,9	14,0	14,1
n-C ₈ H ₁₇	14,8	15,0	15,2	15,2	17,7	18,6	20,1
n-C ₁₀ H ₂₁	16,8	17,7	19,6	48,5	48,8	49,1	50,1
n-C ₁₂ H ₂₅	34,7	39,3	44,6	49,4	49,6	50,5	50,8
n-C ₁₄ H ₂₉	38,4	39,8	48,0	54,5	54,9	55,2	56,6
n-C ₁₆ H ₃₃	40,5	40,9	49,6	58,9	63,3	65,9	68,0
n-C ₁₈ H ₃₇	44,2	46,5	52,6	62,2	66,9	70,7	72,4

Tabelle 18: $[R(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]-$
Beidellite

d-Werte ($\cdot 10^2$ pm)							
n-Alkanol n-C _x H _{2x+1} OH							
R	8	10	x = 12	14	16	18	20
n-C ₈ H ₁₇	33,0	35,3	36,8	37,1	38,4	40,7	46,0
n-C ₁₀ H ₂₁	37,4	40,2	40,9	41,7	42,1	42,1	49,1
n-C ₁₂ H ₂₅	37,4	42,1	42,9	49,1	50,2	53,5	56,6
n-C ₁₄ H ₂₉	38,4	42,1	43,1	49,1	51,4	53,5	56,6
n-C ₁₆ H ₃₃	38,7	42,1	43,1	49,1	51,4	58,9	62,2
n-C ₁₈ H ₃₇	46,5	49,1	49,1	52,0	55,9	58,9	65,9
n-C ₂₀ H ₄₁	49,1	50,5	52,6	54,5	58,1	58,9	65,9

Wenn man annimmt, daß die Alkanole im Schichtzwischenraum dieselbe Dichte aufweisen wie bei 20°C im flüssigen bzw. kristallinen Zustand, ergibt sich für die Zahl der n-Alkanolmoleküle pro Elementarzelle mit Ausnahme von Methanol für die Derivate unterhalb der Linie ein Wert von $3,0 \pm 0,7$ (vgl. Tab. 19).

Beidellit intercalierte für $R \geq n$ -Dodecyl- wesentlich weniger Alkanolmoleküle pro Elementarzelle (vgl. Tab. 20).

Tabelle 19: Zahl der n-Alkanolmoleküle pro Elementarzelle:
 $[R(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]$ Montmorillonit

R	n-Alkanol $C_xH_{2x+1}OH$								
	1	6	8	10	$x = 12$	14	16	18	20
n-C ₉ H ₁₇	0	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,4
n-C ₁₀ H ₂₁	0	0,4	0,3	0,4	0,5	3,3	3,0	2,6	2,5
n-C ₁₂ H ₂₅	8,5	3,3	2,5	2,7	3,3	3,0	2,6	2,4	2,3
n-C ₁₄ H ₂₉	8,5	3,1	3,0	2,7	3,4	3,5	3,0	2,7	2,7
n-C ₁₆ H ₃₃	6,7	2,7	3,0	2,5	3,1	3,6	3,5	3,3	3,3
n-C ₁₈ H ₃₇	5,4	2,4	3,1	2,9	3,2	3,7	3,6	3,5	3,4

Tabelle 20: Zahl der n-Alkanolmoleküle pro Elementarzelle:
 $[R(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]$ Beidellit

R	n-Alkanol $C_xH_{2x+1}OH$								
	1	6	8	10	$x = 12$	14	16	18	20
n-C ₉ H ₁₇	5,6	2,3	2,2	2,1	2,0	1,7	1,6	1,6	1,9
n-C ₁₀ H ₂₁	2,5	1,6	1,6	1,7	1,5	1,6	1,2	1,1	1,5
n-C ₁₂ H ₂₅	2,6	1,6	1,4	1,8	1,6	2,0	1,8	1,9	2,0
n-C ₁₄ H ₂₉	2,8	1,3	1,3	1,5	1,4	1,8	1,8	1,7	1,9
n-C ₁₆ H ₃₃	1,5	0,8	1,0	1,2	1,2	1,6	1,6	2,0	2,3
n-C ₁₈ H ₃₇	4,6	1,6	1,6	1,6	1,4	1,5	1,6	1,7	2,1
n-C ₂₀ H ₄₁	2,2	1,3	1,3	1,2	1,3	1,3	1,5	1,4	1,8

Die "Mercaptan"montmorillonite zeigen ein den "Disulfid"montmorilloniten ähnliches Intercalationsverhalten.

3.2.2 Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Alkanol-Komplexe

Sowohl Methanol als auch 1-Hexanol, 1-Octanol, 1-Decanol und 1-Dodecanol führten bei den Zn- und Cd-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexen (IX) mit $R \leq n$ -Decyl- nur zu sehr geringen Schichtaufweitungen (vgl. Tab. 21 und 22), vermutlich aufgrund des niedrigen Schichtabstandes der Komplexe (IX). Mit R gleich n -Dodecyl- und n -Tetradecyl- wurden dagegen beträchtliche Schichtaufweitungen beobachtet. Bei noch längeren n -Alkylresten im Komplex (IX) war die Schichtaufweitung dagegen wesentlich geringer als bei den vorher genannten Komplexen.

Hier macht sich offenbar der durch die langen n -Alkylreste der Komplexe (IX) bedingte, ziemlich hydrophobe Charakter des Schichtzwischenraumes bemerkbar. 1-Dodecanol kann aufgrund seiner relativ langen n -Alkylkette mit den n -Alkylresten der Komplexe (IX) gut in Wechselwirkung treten (van der Waals-Kräfte), Methanol dagegen praktisch nicht. 1-Hexanol, 1-Octanol und 1-Decanol zeigten ein dem 1-Dodecanol ähnliches Intercalationsverhalten. Verwunderlich ist, daß die Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe mit $R = n$ -Dodecyl- und n -Tetradecyl- geringere Schichtaufweitungen mit 1-Dodecanol bewirkten als mit kürzerkettigen Alkanolen.

Methanol unterscheidet sich in seinem Intercalationsverhalten naturgemäß beträchtlich von den n -Alkanolen mit $R \geq n$ -Hexyl-, während zwischen 1-Hexanol, 1-Octanol, 1-Decanol und 1-Dodecanol bezüglich ihres Intercalationsverhaltens nur kleine Unterschiede vorhanden sind (vgl. Tab. 21 - 22).

Die n -Alkanole (außer Methanol) führten - bis auf wenige Ausnahmen - bei den Quecksilber- und Blei-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexen (IX) zu um so größeren Schichtaufweitungen, je länger der n -Alkylrest R im Metall-Mercaptid-Dikation ist (vgl. Tab. 22). Bei Methanol trat allerdings für $R = n$ -Dodecyl- ein Maximum der Schichtaufweitung ein.

Die Hg- und Pb-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe mit $R \geq n$ -Dodecyl- führten zu wesentlich geringeren Schichtaufweitungen als die korrespondierenden Zn-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe.

Tabelle 21: $[M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2]$ Montmorillonit-Intercalationskomplexe mit Methanol und 1-Dodecanol

R	δd -Werte ($\cdot 10^2$ pm)					
	Methanol			1-Dodecanol		
	M = Zn	M = Cd	M = Hg	M = Zn	M = Cd	M = Hg
-CH ₃	0,2	0,5	0,2	0,3	2,2	0,9
n-C ₈ H ₁₇	0,6	0,5	0,8	3,7	3,5	7,9
n-C ₁₀ H ₂₁	0,6	0,6	0,8	5,2	5,2	13,7
n-C ₁₂ H ₂₅	13,7	13,7	1,9	22,4	22,4	13,6
n-C ₁₄ H ₂₉	14,2	14,2	1,4	26,2	26,2	11,2
n-C ₁₆ H ₃₃	6,7	6,9	1,2	29,2	29,3	11,7
n-C ₁₈ H ₃₇	-	-	1,0	-	-	12,3

$$\delta d = d_{\text{Metall-Mercaptid-Montmorillonit+Intercalat}} - d_{\text{Metall-Mercaptid-Montmorillonit}}$$

Tabelle 22: $[M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2]$ Montmorillonit-Intercalationskomplexe mit Methanol und 1-Dodecanol

R	δd -Werte ($\cdot 10^2$ pm)								
	1-Hexanol			1-Octanol			1-Decanol		
	M =								
	Zn	Cd	Hg	Zn	Cd	Hg	Zn	Cd	Hg
-CH ₃	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,4	0,2	0,2	0,9
n-C ₈ H ₁₇	2,3	2,3	0,8	2,9	2,9	2,1	3,3	3,3	5,8
n-C ₁₀ H ₂₁	2,8	2,8	1,1	3,7	3,7	3,6	4,4	4,4	5,6
n-C ₁₂ H ₂₅	19,0	19,9	3,0	20,6	20,6	4,1	22,0	22,0	8,8
n-C ₁₄ H ₂₉	22,2	22,2	3,8	23,3	23,3	6,0	24,1	24,1	8,5
n-C ₁₆ H ₃₃	14,8	14,8	13,0	18,8	18,8	15,7	21,1	21,1	17,5
n-C ₁₈ H ₃₇	-	-	15,3	-	-	19,8	-	-	21,1

$$\delta d = d_{\text{Metall-Mercaptid-Montmorillonit+Intercalat}} - d_{\text{Metall-Mercaptid-Montmorillonit}}$$

3.2.3 Vergleich der Intercalation von n-Alkanolen in "Disulfid"-, "Mercaptan"- und Metall-Mercaptid- Montmorillonite

Wie der Vergleich der Werte in den Tabellen 17 - 22 zeigt, ist das Intercalationsverhalten der Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu- und Zn-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe dem der korrespondierenden "Disulfid"montmorillonite relativ ähnlich, während sich die "Mercaptan"- und auch die Hg- und Pb-Mercaptid-Montmorillonite erheblich davon unterscheiden. Die n-Alkanole führen bei den Hg- und Pb-Mercaptid-Montmorilloniten mit $R \leq n$ -Decyl- zu wesentlich stärkeren Schichtaufweitungen als die korrespondierenden Mn-Mercaptid-Montmorillonite. Die Ursache dafür könnten die unterschiedliche Anordnung der Zwischenschichtkationen und die Natur des Zentralions der Metall-Mercaptid-Dikationen sein.

2-Mercaptoethyl-trimethylammonium-montmorillonit intercalierte n-Alkanole in mäßiger Konzentration, während der korrespondierende "Disulfid"montmorillonit fast keine n-Alkanole intercalierte. 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammonium-montmorillonite mit n-Octyl- und n-Decylketten zeigten ebenfalls größere Schichtaufweitungen als die korrespondierenden "Disulfid"montmorillonite. Bei jenen mit $R \geq n$ -Dodecyl- verhielt es sich gerade umgekehrt. Diese Untersuchungen zeigen, daß in den "Mercaptan"montmorilloniten andere Zwischenschichtkationen vorliegen als in den "Disulfid"montmorilloniten. Eine Oxidation der "Mercaptan"kationen zu den "Disulfid"dikationen ist also weitgehend unterblieben.

Bei keinem der untersuchten Smectite konnte ein linearer Zusammenhang zwischen der Länge des n-Alkylrestes im Alkanol und der Schichtabstandszunahme gefunden werden.

Mit Acetonitril sind die Smectite mit kürzerkettigen Zwischenschichtkationen wesentlich stärker gequollen als mit Methanol. Vielleicht führen die weniger polaren n-Alkylnitrile zu einer regelmäßigeren Schichtaufweitung als die n-Alkanole.

Das Intercalationsverhalten von n-Alkylnitrilen (und Säureamiden) in Metall-Mercaptid-Smectiten wird in den Kapiteln 3.3 und 3.4 beschrieben.

3.2.4 Montmorillonitderivate mit zusätzlich intercaliertem Kationsalz

Die "Disulfid"montmorillonite mit $R \geq n$ -Hexadecyl- und die Mn-, Fe-, Co-, Cu-, Zn- und Cd-Mercaptid-Montmorillonite mit $R = n$ -Eicosyl- intercalierten zusätzlich zu den austauschfähigen "Disulfid"dikationen "Disulfid"salz. Dieses wird ziemlich fest im Schichtzwischenraum gebunden, denn es ließ sich nur durch mehrmaliges gründliches Waschen mit Ethanol entfernen.

Beim Eintauch von Trimethylcetylammoniumionen in Montmorillonit wurde auch ein Einbau von überschüssigem Tensidsalz zwischen die Schichten beobachtet (Rinecker, 1982).

In der Regel verlaufen aber die Eintauchisothermen so, daß erst bei höheren Gleichgewichtskonzentrationen dieses Tensidsalz hineingelangt.

Die "Disulfid"derivate scheinen in Wasser wenig bzw. gar nicht zu quellen. Da die "Disulfid"salze in Wasser etwas löslich sind, könnten sie teilweise ausgewaschen worden sein, so daß eine Wasserintercalation stattfand, ohne daß sich nach außen der Schichtabstand ändert.

Wenn Quellungsversuche bei Gegenwart größerer Mengen an Quellungsflüssigkeit, in der das Tensidsalz löslich ist, durchgeführt werden, stellt sich ein neues Gleichgewicht ein. Das Tensidsalz wird teilweise aus dem Schichtzwischenraum verdrängt, was zu einer Schichtkontraktion führt, so daß häufig der Ein- und Ausdruck einer Entquellung entsteht, vor allem mit kleinen Molekülen als Quellungsflüssigkeit.

Im vorliegenden Fall verhielt es sich ganz anders (vgl. Tab. 23). Es wurde relativ wenig Quellungsflüssigkeit verwendet (gut feuchte Probe, über der etwa 1 mm Quellungsflüssigkeit darüberstand).

Tabelle 23: $[R(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]-$
Montmorillonite

R	d-Werte ($\cdot 10^2$ pm)		d-Werte ($\cdot 10^2$ pm) unter						
	getr. 65°C, HV	H ₂ O	CH ₃ OH	1-Hexa- nol	DMSO	CH ₃ CN	Benzo- nitril	Tolu- ol	Nitro- benzol
n-C ₁₆ H ₃₃	36,1	38,4	36,8	38,8	40,2	52,0	38,4	40,2	49,1
n-C ₁₈ H ₃₇	39,3	42,1	40,2	44,2	43,1	53,2	41,1	46,5	49,1
n-C ₂₀ H ₄₁	44,2	44,2	50,5	53,4	52,0	53,4	45,3	49,1	49,1
n-C ₂₂ H ₄₅	44,9	45,0	50,5	53,4	57,4	53,4	45,5	52,6	49,6

Es trat mit organischen Flüssigkeiten noch eine Schichtaufweitung ein (vgl. Tab. 23), wenn auch in geringerem Maße als bei den korrespondierenden salzfreien Derivaten (vgl. Tab. 13). DMSO, Propionamid und Acetonitril führten zu einer relativ geringen Schichtaufweitung, während THF und vor allem 1-Hexadecan-thiol und 1-Octadecan-thiol eine beträchtliche Schichtaufweitung bewirkt haben (vgl. Tab. 24).

Tabelle 24: $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{20}H_{41}]_2\}$ Montmorillonit-
Intercalationskomplexe

δd -Werte ($\cdot 10^2$ pm)							
Acetonitril		THF		1-Hexa-	1-Octa-	DMSO	Propion-
M = Zn	M = Cd	M = Zn	M = Cd	decan- thiol	decan- thiol		amid
				M = Zn	M = Zn	M = Zn	M = Zn
2,5	2,5	5,1	5,1	13,2	18,1	0,9	1,7
$\delta d = d_{\text{Metall-Mercaptid-Montmorillonit+Intercalat}} - d_{\text{Metall-Mercaptid-Montmorillonit}}$							

Der $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{20}H_{41}]_2\}$ -Montmorillonit enthielt etwa 0,2 $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{20}H_{41}]_2\}^{2+} (Br^-)_2$ -Ionenpaare pro Elementarzelle. Trotzdem wurden anscheinend noch n-Alkanolmoleküle und 1-Octadecan-thiolmoleküle intercaliert.

Auch die "Disulfid"montmorillonite intercalierten alle Alkanole (vgl. Tab. 25), wobei es zu beträchtlichen Schichtaufweitungen kam, obwohl sie erhebliche Mengen an "Disulfid"salz enthielten ($\approx 0,5 \{[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+} (Br^-)_2$ -Ionenpaare pro Elementarzelle).

Tabelle 25: $[R(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]-$
Montmorillonite

d-Werte ($\cdot 10^2$ pm)							
R	n-Alkanol $n-C_xH_{2x+1}OH$						
	8	10	$x = 12$	14	16	18	20
$n-C_{16}H_{33}$	42,1	44,2	51,4	56,0	57,0	58,9	63,1
$n-C_{18}H_{37}$	49,1	52,0	54,5	64,7	66,9	69,0	70,7
$n-C_{20}H_{41}$	55,2	58,9	58,9	66,9	68,0	70,7	73,6
$n-C_{22}H_{45}$	55,2	58,9	58,9	72,4	73,0	76,8	77,1

3.3 Intercalation von n-Alkylnitrilen und Säureamiden in die Hg- und Pb-Mercaptid-Montmorillonite

Die Schichtaufweitung der Quecksilber- und Blei-Mercaptid-Smectit-Komplexe durch n-Alkylnitrile und Säureamide wurde eingehend untersucht. Im Gegensatz zu den n-Alkanolen wurde hier ein linearer Zusammenhang zwischen der Länge der n-Alkylketten und dem Schichtabstand gefunden.

Die Röntgendiffraktogramme zeigten relativ scharfe, integrale Reflexe. Beispiele dafür sind in Form von Ausschnitten aus Röntgendiagrammen in den Abb. 48 und 49 dargestellt.

Da die Säureamide kristallin sind, können in den Röntgendiffraktogrammen der Montmorillonit-Intercalationskomplexe auch Reflexe des freien Säureamids auftreten. Das war allerdings nur selten der Fall und leicht zu erkennen, da die Reflexe der freien Säureamide wesentlich schärfer sind als die der Montmorillonit-Intercalationskomplexe (vgl. Abb. 49). Deshalb war immer eine eindeutige Zuordnung möglich.

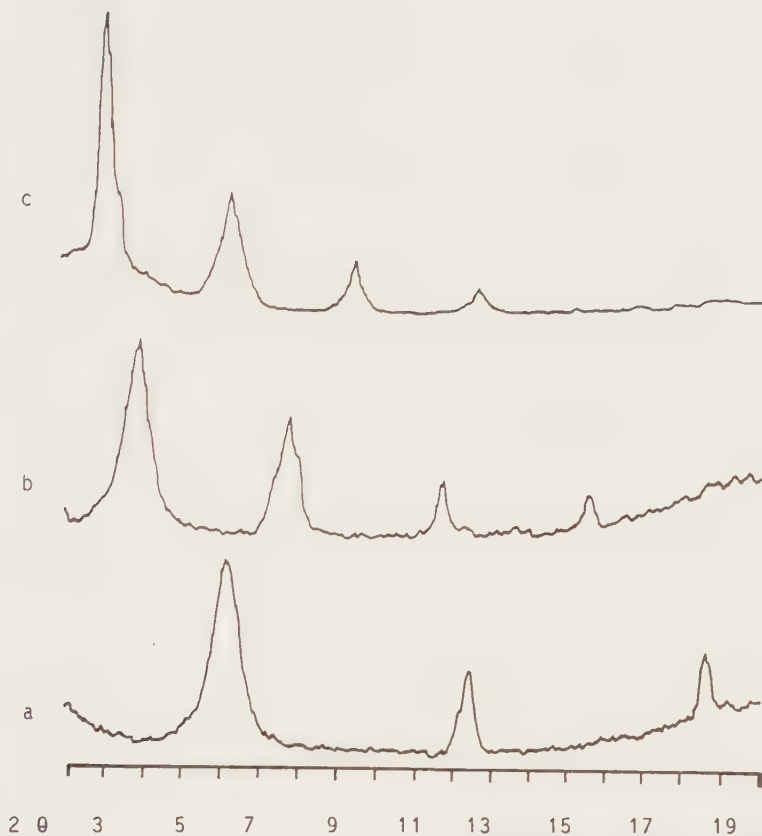


Abb. 48: Diffraktogramme der

$[\text{Hg}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_8\text{H}_{17}]_2]$ Montmorillonite bei RT
(Texturpräparate)

a: bei 65°C im Hochvakuum getrocknet

b: Intercalationskomplex mit Caprylsäureamid

c: Intercalationskomplex mit Caprylsäurenitril

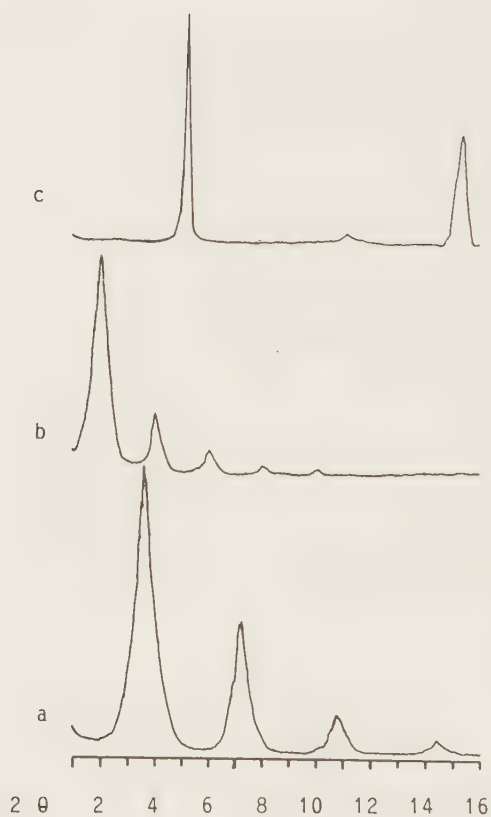


Abb. 49: Diffraktogramme von

- a: $\{\text{Pb}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}]_2\}$ Montmorillonit, getr. bei 65°C , HV
- b: $\{\text{Pb}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}]_2\}$ Montmorillonit/Caprylsäureamid
- c: Caprylsäureamid

Der Schichtabstand d weitet sich linear mit der Zahl der Kohlenstoffatome x in der n -Alkylkette der Nitrile $n\text{-C}_x\text{H}_{2x+1}\text{CN}$ bzw. Säureamide $n\text{-C}_x\text{H}_{2x+1}\text{CONH}_2$ auf. Beispiele dafür sind in den Abbildungen 50 und 51 für zwei unterschiedlich große Zwischenschichtkationen dargestellt. Weitere Darstellungen finden sich dazu im Anhang. Der lineare Zusammenhang kann durch die Gleichung:

$$d(x) = a \cdot x + b \quad (\text{pm})$$

beschrieben werden ($a = \delta d/\text{C-Atom}$, $b = \text{Achsenabschnitt für } x = 0$). Mit ihrer Hilfe kann eine große Zahl quantitativer experimenteller Daten durch einfache Auflistung von a , b und r^2 zusammengefaßt werden. In Tabelle 26 sind entsprechende Daten sowohl der Quecksilber- als auch der Blei-Mercaptid-Smectit-Komplexe aufgeführt. Insgesamt enthält sie Daten von 360 verschiedenen Intercalationskomplexen.

Die Absolutbeträge der Schichtabstände der Beidellitkomplexe mit Nitrilen und Säureamiden sind etwas größer als die der korrespondierenden Montmorillonitkomplexe.

Die beobachteten Werte für a , d.h. die Aufweitung des Schichtabstandes bei Verlängerung der n -Alkylkette des polaren Interkalats um eine Methylengruppe, liegen zwischen 108 und 136 pm, d.h. a ändert sich nicht stark. Im Gegensatz dazu hängt b sehr stark von der Länge des n -Alkylrestes R im Kation (V) ab. r^2 (Produkt der Regressionskoeffizienten) ist in allen Fällen hervorragend.

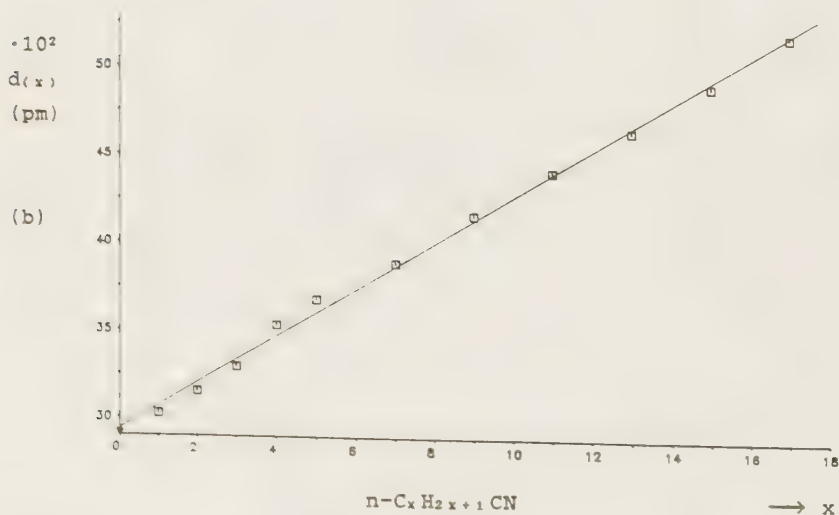
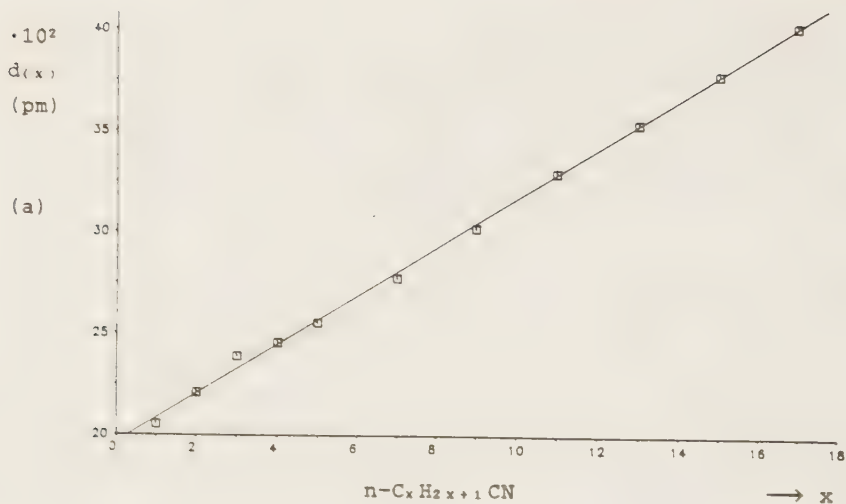


Abb. 50: Schichtabstandszunahme von

$[Hg[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2] \{ \text{Montmorillonit} \}$ mit Zunahme der Zahl der C-Atome x in der n -Alkylkette der Nitrile

(a): $R = n-C_8H_{17}$ $a = 120$ pm $b = 1964$ pm $r^2 = 0,9996$

(b): $R = n-C_{16}H_{33}$ $a = 133$ pm $b = 2938$ pm $r^2 = 0,9964$

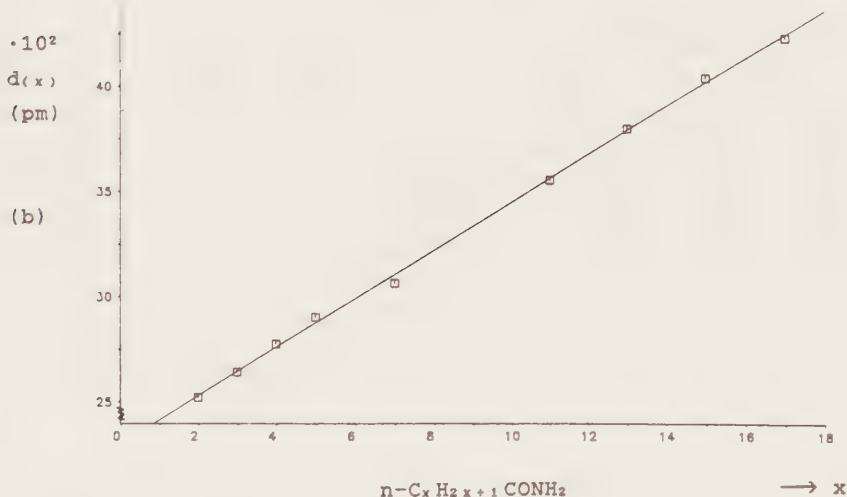
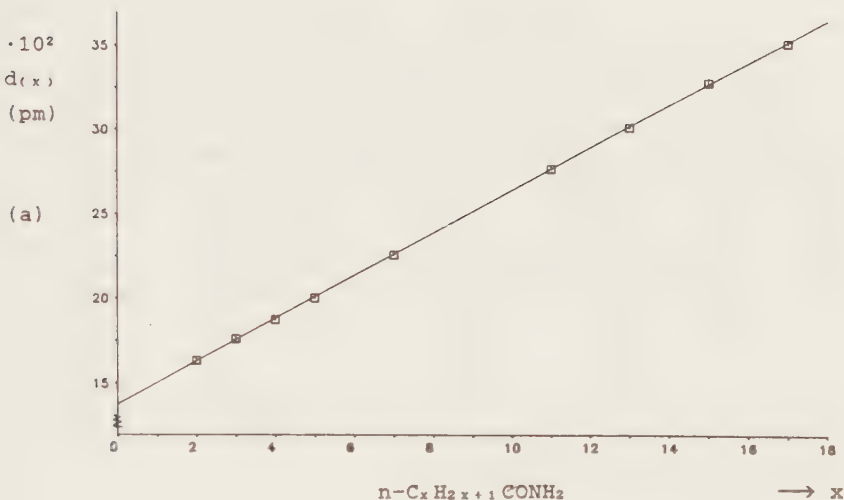


Abb. 51: Schichtabstandszunahme von

$\{Hg[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ [Montmorillonit] mit Zunahme
der Zahl der C-Atome x in der n -Alkylk. der Säureamide
(a): $R = n-C_8H_{17}$ $a = 127$ pm $b = 1377$ pm $r^2 = 0,9999$
(b): $R = n-C_{16}H_{33}$ $a = 115$ pm $b = 2301$ pm $r^2 = 0,9989$

Tabelle 26: a, b und r^2 für die lineare Beziehung

$$d(x) = a \cdot x + b$$

a) $\{Hg[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+} - \{Pb[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+} -$
Montmorillonit-Komplexe mit Nitrilen

R	a (pm)	b (pm)	r^2	a (pm)	b (pm)	r^2
-CH ₃	$1,11 \cdot 10^2$	$18,55 \cdot 10^2$	0,9973	$1,11 \cdot 10^2$	$18,55 \cdot 10^2$	0,9973
n-C ₈ H ₁₇	1,20 "	19,64 "	0,9996	1,20 "	19,65 "	0,9985
n-C ₁₀ H ₂₁	1,23 "	21,79 "	0,9994	1,23 "	21,80 "	0,9994
n-C ₁₂ H ₂₅	1,22 "	24,19 "	0,9991	1,22 "	24,19 "	0,9991
n-C ₁₄ H ₂₉	1,19 "	26,81 "	0,9978	1,19 "	26,81 "	0,9978
n-C ₁₆ H ₃₃	1,33 "	29,38 "	0,9964	1,33 "	29,38 "	0,9964
n-C ₁₈ H ₃₇	1,36 "	31,40 "	0,9917	1,36 "	31,40 "	0,9917
n-C ₁₆ H ₃₃ *1,29 "		36,97 "	0,9997	1,29 "	36,96 "	0,9997
n-C ₁₈ H ₃₇ *1,26 "		38,37 "	0,9998	1,26 "	38,37 "	0,9998

*: hergestellt mit wasserhaltigem $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+} -$
Montmorillonit (M = Hg, Pb)

b) $\{Hg[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+} - \{Pb[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+} -$
Montmorillonit-Komplexe mit Säureamiden

R	a (pm)	b (pm)	r^2	a (pm)	b (pm)	r^2
-CH ₃	$1,08 \cdot 10^2$	$12,15 \cdot 10^2$	0,9974	$1,08 \cdot 10^2$	$12,15 \cdot 10^2$	0,9974
n-C ₈ H ₁₇	1,27 "	13,77 "	0,9999	1,27 "	13,78 "	0,9999
n-C ₁₀ H ₂₁	1,32 "	14,75 "	0,9978	1,32 "	14,74 "	0,9978
n-C ₁₂ H ₂₅	1,19 "	17,67 "	0,9973	1,19 "	17,67 "	0,9973
n-C ₁₄ H ₂₉	1,11 "	20,84 "	0,9984	1,12 "	20,76 "	0,9990
n-C ₁₆ H ₃₃	1,15 "	23,01 "	0,9989	1,15 "	23,01 "	0,9989
n-C ₁₈ H ₃₇	1,22 "	24,64 "	0,9976	1,22 "	24,64 "	0,9976
n-C ₁₆ H ₃₃ *1,19 "		31,83 "	0,9994	1,19 "	31,84 "	0,9994
n-C ₁₈ H ₃₇ *1,29 "		34,26 "	0,9977	1,29 "	34,26 "	0,9976

*: hergestellt mit wasserhaltigem $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+} -$
Montmorillonit (M = Hg, Pb)

c) $\{Hg[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+} - \{Pb[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+} -$
Beidellit-Komplexe mit Nitrilen

R	a (pm)	b (pm)	r^2	a (pm)	b (pm)	r^2
n-C ₁₀ H ₂₁	$1,30 \cdot 10^2$	$22,78 \cdot 10^2$	0,9992	$1,30 \cdot 10^2$	$22,78 \cdot 10^2$	0,9992
n-C ₁₆ H ₃₃	1,24 "	32,98 "	0,9997	1,24 "	32,98 "	0,9997
n-C ₁₆ H ₃₃ *1,29 "		36,98 "	0,9997	1,29 "	36,98 "	0,9997

*: hergestellt mit wasserhaltigem $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+} -$
Montmorillonit (M = Hg, Pb)

d) $\{\text{Hg}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_2\}^{2+} - \{\text{Pb}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_2\}^{2+} -$
Beidellit-Komplexe mit Säureamiden

R	$\{\text{Hg}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_2\}^{2+}$			$\{\text{Pb}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_2\}^{2+}$		
	a (pm)	b (pm)	r^2	a (pm)	b (pm)	r^2
n-C ₁₀ H ₂₁	1,31·10 ²	17,39·10 ²	0,9999	1,31·10 ²	17,39·10 ²	0,9999
n-C ₁₆ H ₃₃	1,22 "	24,19 "	0,9991	1,22 "	24,19 "	0,9991
n-C ₁₆ H ₃₃ *1,19 "		31,84 "	0,9994	1,19 "	31,84 "	0,9994

*: hergestellt mit wasserhaltigem $\{\text{M}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_2\}^{2+} -$
Montmorillonit (M = Hg, Pb)

In Abb. 52 ist die Häufigkeit N bestimmter a-Werte aufgetragen. Wenn man die experimentelle Fehlergrenze in Rechnung stellt, könnten aus diesen Daten drei bevorzugte Werte herausgelesen werden. Es ist allerdings fraglich, ob sie reell sind, oder nur durch die zufälligen Fehler und die geringe Anzahl vorgetäuscht werden. Nimmt man die Werte als reell, so treten bevorzugt die drei a-Werte 111 pm, 123 pm und 131 pm auf. In der Abbildung ist allerdings auch angedeutet, daß man unter Berücksichtigung der experimentellen Fehlergrenze nur zwei Gruppen unterscheiden kann mit Mittelwerten von 127 bzw. 114 pm pro C-Atom. Bei dieser Aufteilung in nur zwei Gruppen wurde eine Fehlergrenze von ± 5 pm angesetzt. Bei Annahme einer noch größeren Fehlergrenze (ca. ± 10 pm) erhält man nur einen Mittelwert für a von 122 pm. Differenziert man bei den a-Werten nach Nitrilen und Säureamiden, so stellt man fest, daß die extrem niedrigen Werte bei den Säureamidintercalationskomplexen auftreten und die extrem hohen bei den Nitrilintercalationskomplexen.

Eine Schichtabstandserhöhung von 126,5 pm pro $-\text{CH}_2-$ -Gruppe ist charakteristisch für gestreckte n-Alkylketten in all-anti-Konformation, die senkrecht zur Schicht stehen. Eine solche Anordnung liegt in den Quecksilber- und Blei-Mercaptid-Säureamid-Montmorillonit-Komplexen mit R gleich n-Octyl- ($a = 127$ pm) mit großer Wahrscheinlichkeit vor. a gleich 114 pm könnte einem Neigungswinkel von 64° und all-anti-Konformation entsprechen. Regelmäßige Konformationsdefekte, an deren Ausbildung mehrere C-Atome beteiligt sind, können über einen so weiten Kettenlängenbereich hinweg keine gleichmäßige Abweichung vom allgemeinen Wert bedingen. Dafür spricht auch, daß die Abweichung vom Idealwert bereits mit sehr kurzen Alkylketten im Nitril bzw. Säureamid beobachtet wird.

Der Mittelwert von 122 pm entspricht einem Neigungswinkel von 75° und all-anti-Konformation.

Für die Säureamide könnte die oben diskutierte Anordnung der n-Alkylreste zutreffen.

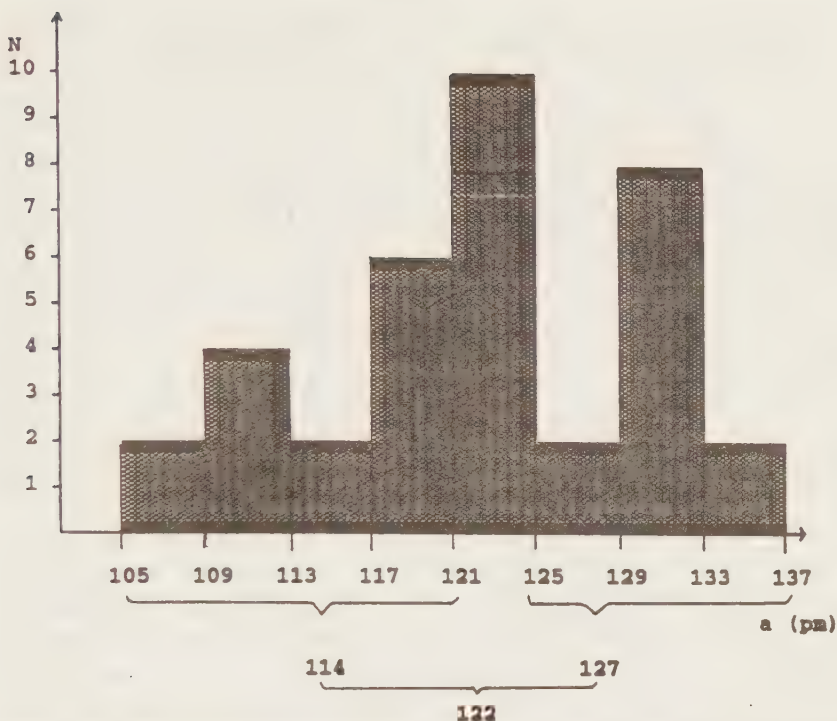


Abb. 52: Häufigkeit bestimmter a-Werte (pm) sowohl der Quecksilber als auch der Blei-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe mit n-Alkylnitrilen und Säureamiden. Die experimentelle Fehlergrenze wird mit ± 5 pm angenommen.

Bei den Nitrilen ist eine Bilayeranordnung mit stark geneigten n-Alkylketten (Neigungswinkel $26 - 33^\circ$) allerdings wahrscheinlicher, denn bei senkrecht stehenden n-Alkylketten kann der a-Wert nicht größer als 127 pm werden. Der höchste hier gefundene Wert beträgt jedoch 136 pm. Um diesen Wert noch mit einer Monoschicht senkrecht stehender n-Alkylketten erklären zu können, müßte man eine Fehlergrenze von 10 pm annehmen. Da die r^2 -Werte sehr gut sind, ist dies jedoch unwahrscheinlich. Vermutlich liegen die Nitrile in Bilayerschichten vor, bei denen sich mit der Verlängerung der Alkylkette der Neigungswinkel in regelmäßiger Weise erhöht.

Der b -Wert, das ist der Anteil des Schichtabstandes, der nicht von den n -Alkylketten des polaren Intercalats herrührt, nimmt linear mit der Länge des n -Alkylrestes R im Kation um durchschnittlich 122 pm bei den Nitrilen und 114 pm bei den Säureamiden zu. Ein Vergleich der b -Werte mit den Schichtabständen d der trockenen Metall-Mercaptid-Smectit-Komplexe (vgl. Tab. 11, S. 118) zeigt, daß die b -Werte der Intercalationskomplexe mit Säureamiden etwas kleiner sind als diese d -Werte. Die b -Werte der Intercalationskomplexe mit n -Alkylnitrilen sind dagegen bedeutend höher als die d -Werte der entsprechenden Proben ohne Nitril.

b -Werte ≤ 1500 pm bedeuten, daß das Zwischenschichtkation neben dem Nitril in einer monomolekularen Schicht ausreichend Platz findet und daß diese Schicht in dieser Anordnung so locker gebaut ist, daß auch die Nitril- bzw. Säureamidgruppen darin untergebracht werden können. Bei b -Werten um 1800 pm kann man das Gleiche mit formal flach liegenden bimolekularen Kationenschichten deuten, in denen auch die CN - bzw. $CONH_2$ -Gruppen noch Platz haben. Bei höheren b -Werten muß sich die Struktur der Kationenanordnung deutlich ändern in einer Weise, daß die Alkylketten der Kationen mit ihrer Länge voll eingehen. Warum dies bei den Säureamiden weniger markant ist als mit den Nitrilen ist nicht klar.

Betrachtet man nur die Intercalationskomplexe mit Nitrilen $n-C_xH_{2x+1}CN$ und Säureamiden $n-C_xH_{2x+1}CONH_2$ mit $x \geq 5$ (Tab. 27), so liegen die a -Werte für die Nitril-Intercalationskomplexe mit einer Ausnahme (115 pm) zwischen 121 und 126 pm, was auf Monoschichten mit fast senkrecht oder senkrecht stehenden n -Alkylketten in all-anti-Konformation hindeutet. Für die Säureamid-Komplexe ist die Streuung etwas größer. a -Werte größer als 127 pm wurden hier nicht beobachtet.

Ein Vergleich mit der Tab. 26 lehrt, daß größere Unregelmäßigkeiten mit $x < 5$ und kürzeren Resten R im Metall-Mercaptid-Dikation auftreten. Wahrscheinlich können hier bei den kürzeren Resten teilweise noch Hohlräume in Anspruch genommen werden.

Tabelle 27: $\{Pb[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+}$ -Montmorillonit-Komplexe mit Nitrilen und Säureamiden $C_xH_{2x+1}Y$ mit $x = 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17$ für Nitrile bzw. $5, 7, 11, 13, 15, 17$ für Säureamide

R	Nitrile			Säureamide		
	a (pm)	b (pm)	r ²	a (pm)	b (pm)	r ²
n-C ₈ H ₁₇	1,23·10 ²	19,28·10 ²	0,9996	1,25·10 ²	14,0·10 ²	0,9988
n-C ₁₀ H ₂₁	1,25 "	21,57 "	0,9996	1,27 "	14,8 "	0,9950
n-C ₁₂ H ₂₅	1,21 "	24,39 "	0,9982	1,27 "	16,4 "	0,9978
n-C ₁₄ H ₂₉	1,15 "	27,40 "	0,9965	1,18 "	19,9 "	0,9992
n-C ₁₄ H ₂₉ *1,26 "	1,26 "	25,46 "	0,9985	-	-	-
n-C ₁₄ H ₂₉ *1,26 "	1,26 "	33,94 "	0,9995	-	-	-
n-C ₁₆ H ₃₃	1,26 "	30,28 "	0,9989	1,19 "	22,45 "	0,9984
n-C ₁₈ H ₃₇	1,24 "	32,90 "	0,9995	1,23 "	24,46 "	0,9993
n-C ₁₆ H ₃₃ *1,25 "	1,25 "	32,87 "	0,9996	1,21 "	24,37 "	0,9982

*: Intercalation bei 55°C

#: Intercalation bei 4°C im Kühlschrank (ohne Feuchtigkeitsausschluß)

B: $\{Pb[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+}$ -Beidellit

Wenn man annimmt, daß die Nitrile und Säureamide im Schichtzwischenraum dieselbe Dichte aufweisen wie im freien Zustand bei 20°C, kann man die Zahl der Nitrilmoleküle bzw. Säureamidmoleküle pro Elementarzelle berechnen. Die entsprechenden Werte sind in den Tabellen 28 und 29 aufgelistet. Sieht man von der Methylverbindung ab, so liegt die Schwankung bei den Nitril-Intercalationskomplexen für $x \geq 5$ bei $\pm 0,2$ Molekülen pro Elementarzelle. Mit kürzerkettigen Nitrilen und nur Methylgruppen am Stickstoff des Metall-Mercaptid-Dikations sind die Schwankungen erheblich größer. Auch hier scheint sich die Auffüllung von Hohlräumen mit kleinen Molekülen bemerkbar zu machen.

Für die Säureamidkomplexe (Tab. 29) gelten ähnliche Ergebnisse. Pro Metallion werden zwischen ca. 3 und 4,5 Säureamidmoleküle gefunden. Die Verbindungen mit kurzkettigen Säureamiden und R = Methyl- im Metall-Mercaptid-Dikation nehmen auch hier wieder eine Sonderstellung ein.

Tabelle 28: Zahl der Nitrilmoleküle ($\pm 0,1$) pro Elementarzelle: $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ Montmorillonit
M = Pb, Hg

R	Nitril $n-C_xH_{2x+1}CN$										
	1	2	3	4	5	7	9	11	13	15	17
-CH ₃	3,1	2,5	2,3	2,3	2,3	2,1	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
n-C ₈ H ₁₇	3,0	2,8	2,8	2,5	2,3	2,2	2,2	2,1	2,1	2,1	2,0
n-C ₁₀ H ₂₁	3,2	2,9	2,6	2,4	2,3	2,2	2,2	2,1	2,1	2,1	2,1
n-C ₁₂ H ₂₅	2,1	2,6	2,5	2,4	2,3	2,3	2,2	2,1	2,1	2,1	2,0
n-C ₁₄ H ₂₉	2,9	2,6	2,5	2,4	2,3	2,2	2,1	2,1	2,1	2,0	1,9
n-C ₁₆ H ₃₃	2,8	2,5	2,5	2,6	2,6	2,4	2,3	2,3	2,2	2,2	2,2
n-C ₁₈ H ₃₇	2,3	2,4	2,5	2,7	2,6	2,5	2,3	2,3	2,2	2,2	2,2
n-C ₁₀ H ₂₁ * 3,5	3,0	2,7	2,6	2,5	2,4	2,3	2,1	2,3	2,2	2,2	2,2
n-C ₁₆ H ₃₃ * 4,2	3,6	3,3	3,0	2,9	2,7	2,5	2,4	2,4	2,5	2,4	

*: $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ Beidellit

Tabelle 29: Zahl der Säureamidmoleküle ($\pm 0,1$) pro Elementarzelle: $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ Montmorillonit
M = Pb, Hg

R	Säureamid $n-C_xH_{2x+1}CONH_2$								
	2	3	4	5	7	11	13	15	17
-CH ₃	0,2	0,6	0,7	0,9	1,0	1,2	1,2	1,2	1,3
n-C ₈ H ₁₇	0,7	1,4	1,2	1,3	1,2	1,4	1,5	1,6	1,6
n-C ₁₀ H ₂₁	0,7	0,9	0,9	1,0	1,1	1,3	1,4	1,5	1,6
n-C ₁₂ H ₂₅	0,4	0,9	0,9	1,0	1,1	1,3	1,3	1,4	1,6
n-C ₁₄ H ₂₉	0,4	1,1	0,9	1,0	0,9	1,2	1,3	1,4	1,4
n-C ₁₆ H ₃₃	0,2	0,8	0,8	1,0	0,9	1,2	1,3	1,4	1,4
n-C ₁₈ H ₃₇	0,3	0,6	0,6	0,8	1,0	1,2	1,3	1,4	1,4
n-C ₁₀ H ₂₁ * 0,9	1,7	1,4	1,4	1,4	1,4	1,6	1,6	1,7	1,7
n-C ₁₆ H ₃₃ * 0,4	1,0	0,9	1,1	1,1	1,1	1,3	1,4	1,5	1,5

*: $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ Beidellit

Ein Grund für die Unregelmäßigkeiten könnte im Wassergehalt der Proben zu finden sein, denn die Verwendung wasserhaltiger Metall-Mercaptid-Montmorillonite für die Intercalationsversuche führte mit Nitrilen und Säureamiden zu Intercalationskomplexen mit wesentlich höheren Schichtabständen als bei den korrespondierenden Intercalationskomplexen, die aus trockenen Proben hergestellt wurden (vgl. Tab. 26). Möglicherweise erleichtert die Schichtaufweitung durch Wasser ($\delta d \approx 800$ pm) die Intercalation von Nitrilen und Säureamiden. Durch die Säureamide wurde das Wasser quantitativ aus dem Schichtzwischenraum verdrängt, denn die Intercalation erfolgte bei $T \geq 80^\circ\text{C}$ und auch das Erwärmen auf 120°C führte selbst nach mehreren Tagen zu keiner Schichtkontraktion.

Bei den Nitrilen konnte nicht entschieden werden, ob das Wasser ganz oder teilweise verdrängt wurde oder sich nach wie vor ganz oder teilweise im Schichtzwischenraum befindet.

So zeigten die Intercalationskomplexe von

$\{\text{Pb}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{14}\text{H}_9]_2\}$ Montmorillonit mit Nitrilen beim Erwärmen auf 55°C eine geringfügige Schichtkontraktion (vgl. Tab. 27). Diese beruht sehr wahrscheinlich auf dem Austritt von Nitrilmolekülen aus dem Schichtzwischenraum.

Beim Abkühlen auf 4°C trat eine beträchtliche Schichtaufweitung ein. Da Nitrilmoleküle in großem Überschuß vorhanden sind, könnten beim Abkühlen zusätzliche Nitrilmoleküle intercaliert worden sein und eine entsprechende Schichtaufweitung bewirkt haben.

Außerdem könnte Wasser intercaliert worden sein (die Proben waren 18 bis 20 d bei 4°C im Kühlschrank; auf absoluten Feuchteausschluß wurde nicht geachtet).

Die Hg- und $\{\text{Pb}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_2\}$ Montmorillonit-Nitril-Intercalationskomplexe mit $\text{R} = \text{n-C}_{16}\text{H}_{33}$ und $\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}$ zeigten beim Erhitzen eine beträchtliche Schichtkontraktion. Diese könnte vom Austritt von Nitrilmolekülen aus dem Schichtzwischenraum herrühren; da die Schichtkontraktion aber etwa in derselben Größenordnung lag wie beim Übergang von hydratisiertem zu trockenem Hg- und $\{\text{Pb}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_2\}$ Montmorillonit könnte auch intercaliertes Wasser aus dem Schichtzwischenraum ausgetreten sein.

Die Beobachtungen zu dieser Problematik wurden erst in einem Stadium der Arbeit gemacht, in dem die präparativen Arbeiten ab-

geschlossen waren. Daher konnten Einzeluntersuchungen nur mehr röntgenographisch erfolgen und aus Mangel an Substanzmenge nicht mehr quantitativ kontrolliert werden.

Modelle für die Anordnung von n-Alkylnitrilen in

$\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ Montmorilloniten

Über die wirklichen Strukturverhältnisse der n-Alkylnitrile und Säureamide kann man anhand der vorher diskutierten Röntgendaten keine sicheren Aussagen treffen. Vieles spricht jedoch dafür, daß eines der im folgenden diskutierten Modelle zutreffen könnte.

Modell I

Es wird davon ausgegangen, daß der Winkel RS-M-SR wesentlich größer als der Tetraederwinkel ist und einem Wert von 180° nahekommt (in kristallinem $Hg(CN)_2$ beträgt der Winkel am Quecksilber 171°).

Die n-Alkylketten der Nitrile liegen in all-anti-Konformation in Monoschichten vor. Der Neigungswinkel der Alkylketten zur Silicatschicht liegt zwischen 70 und 90° . In der all-anti-Konformation tritt optimale van der Waals-Wechselwirkung zwischen den n-Alkylketten auf. Diese van der Waals-Kräfte werden mit zunehmender Länge des n-Alkylrestes R im Nitril immer bedeutsamer (Caprylnitril etwa 30 kJ/mol, Stearylnitril etwa 71 kJ/mol; Beitrag einer einzelnen Methylengruppe ca. $4,2$ kJ/mol Methylengruppen). Einige n-Alkylketten könnten etwas aus der Schicht mit "paraffinartiger" Struktur herausragen, so daß das freie Elektronenpaar der Nitrilgruppe mit dem Metallion des Metall-Mercaptid-Komplexes gut in Wechselwirkung treten kann. Dadurch wird die van der Waals-Wechselwirkung zwischen den Methylengruppen der n-Alkylketten der Nitrile etwas verringert, was aber durch die elektrostatische Wechselwirkung $M \leftarrow NC-R$ mehr als kompensiert wird.

Zwischen den n-Alkylresten R der Metall-Mercaptid-Dikationen $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+}$ und den n-Alkylketten der Nitrile kommt es vermutlich kaum zu ausgeprägten van der Waals-Wechsel-

wirkungen, da es sehr unwahrscheinlich ist, daß die n-Alkylreste R der Metall-Mercaptid-Dikationen denselben Neigungswinkel wie die Nitrilgruppen aufweisen und in all-anti-Konformation vorliegen; dies würde außerdem zu einer Reihe relativ großer Lücken zwischen den Metall-Mercaptid-Dikationen führen.

Modell I*

Statt in Monoschichten mit nahezu senkrecht stehenden n-Alkylketten könnten sich die Nitrilmoleküle auch in Doppelschichten mit stark zur Silicatschicht geneigten n-Alkylketten (z. B. bei Caprylnitril Neigungswinkel ca. 29°) anordnen. Der Beitrag der van der Waals-Energie sollte im selben Bereich wie in Modell I liegen. Wenn man von einer regelmäßigen Struktur ausgeht, ist die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares der Nitrilgruppen mit den Metallionen der Metall-Mercaptid-Dikationen jedoch stark eingeschränkt (Wechselwirkung $M \leftarrow NC-R$ nur etwa halb so groß wie in Modell I). Dieses Modell hat jedoch den Vorzug gegenüber Modell I, daß es zu Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Nitrilgruppen $-C \equiv N$ kommen kann.



Modell II

Wenn man eine nahezu tetraedrische Koordination um die Metallionen der Komplexkationen $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\} \{NC-R\}_2^{2+}$ annimmt, müssen sich die n-Alkylketten der Nitrilmoleküle in Domänen anordnen, wobei die n-Alkylketten in all-anti-Konformation vorliegen könnten. Die van der Waals-Wechselwirkung zwischen den n-Alkylketten der Nitrile sind geringer als in den vorher diskutierten Modellen. Gegenüber Modell I kann es hier jedoch auch zu Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den nicht an Metallionen koordinierten Nitrilgruppen kommen.

Die blaue Farbe der Kobalt-Mercaptid-Montmorillonit-Nitril-Komplexe weist auf das Vorliegen von $\{Co[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\} \{NC-R\}_2^{2+}$ -Komplexen hin. Modell II könnte bei diesen Komplexen zutreffen. Diese Montmorillonite weisen allerdings durchwegs höhere Schichtabstände auf als die korrespondierenden Quecksilber- und Blei-Mercaptid-Montmorillonit-Nitril-Komplexe.

Die n-Alkylketten der Säureamide im Schichtzwischenraum der Quecksilber- und Blei-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe könnten analog denen der n-Alkylnitrile angeordnet sein.

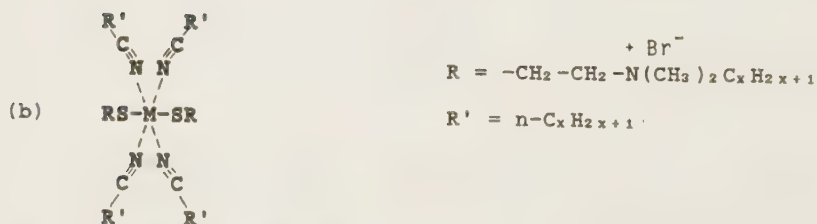
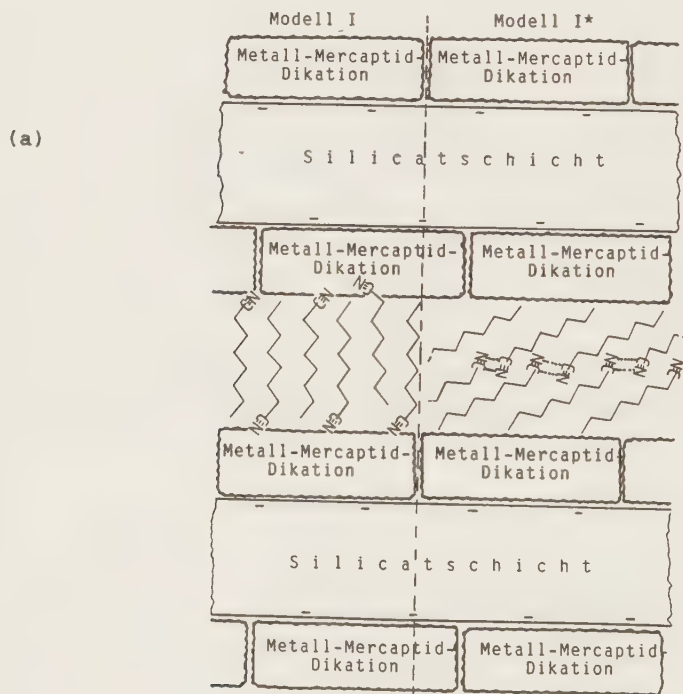


Abb. 53: Schematische Darstellung der Modelle I und I*

a: Mögliche Anordnung der Nitrile im Schichtzwischenraum

b: vermutliche Koordination am Metallion

3.4 Intercalationskomplexe der Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu- und Zn-Mercaptid-Montmorillonite mit n-Alkylnitrilen

3.4.1 Intercalationen bei RT

Diese Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) wiesen nicht nur im trockenen Zustand innerhalb der experimentellen Fehlergrenze identische Schichtabstände d auf, sondern zeigten auch identisches Intercalationsverhalten (vgl. Tabelle 30 a u. b).

Vom groben Gang der d -Werte her muß man drei Bereiche unterscheiden, die durch n-Alkylketten im Kation von R = n-Decyl- oder kürzer und zu steigender Alkylkettenlänge im Nitril $n-C_xH_{2x+1}CN$ für $x < 9$ charakterisiert werden. Im ersten Bereich mit R im Kation gleich n-Octyl- und n-Decyl- wirken sich die beiden C-Atome im Kation nur geringfügig aus.

Beim Übergang von R = n-Decyl- nach R = n-Dodecyl- tritt ein sehr großer Sprung im Schichtabstand auf bei den Nitril-Intercalationskomplexen. Mit $x \geq 9$ bildet die unterschiedliche Kationengröße keine klare Abgrenzung mehr.

Tabelle 30 a: $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ Montmorillonitkomplexe mit n-Alkylnitrilen $n-C_xH_{2x+1}CN$

M	R	d-Werte ($\cdot 10^2$ pm)					
		n- $C_xH_{2x+1}CN$					
		x = 1	x = 2	x = 3	x = 4	x = 5	x = 7
Mn	n- C_8H_{17}	20,5 ₄	21,5 ₃	22,0 ₈	23,6 ₂	23,8 ₇	25,2 ₄
Fe	"	20,5 ₈	21,5 ₃	22,0 ₇	23,6 ₃	23,8 ₈	25,2 ₆
Co	"	20,5 ₅	21,5 ₄	22,0 ₈	23,6 ₄	23,9 ₃	25,2 ₃
Ni	"	20,5 ₄	21,5 ₃	22,0 ₇	23,6 ₃	23,9 ₂	25,2 ₄
Cu	"	20,5 ₂	21,5 ₆	22,0 ₈	23,6 ₂	23,9 ₄	25,2 ₆
Zn	"	20,5 ₃	21,5 ₃	22,0 ₆	23,6 ₁	23,9 ₂	25,2 ₄
Fe	n- $C_{10}H_{21}$	20,5 ₅	22,0 ₇	23,1 ₂	23,8 ₇	24,5 ₄	26,4 ₅
Co	"	20,5 ₄	22,0 ₈	23,1 ₄	23,8 ₈	24,5 ₆	26,4 ₅
Cu	"	20,5 ₅	22,0 ₆	23,1 ₃	23,8 ₉	24,5 ₅	26,4 ₆
Co	n- $C_{12}H_{25}$	32,0 ₀	34,2 ₄	35,3 ₄	38,4 ₁	38,7 ₄	39,4 ₄
Cu	"	32,0 ₁	34,2 ₅	35,3 ₃	38,4 ₂	38,7 ₃	39,4 ₄
Zn	"	32,0 ₀	34,2 ₃	35,3 ₄	38,4 ₁	38,7 ₂	39,4 ₃
Co	n- $C_{14}H_{29}$	32,9 ₆	35,3 ₄	36,2 ₀	38,4 ₁	40,1 ₆	42,0 ₆
Ni	"	32,9 ₅	35,3 ₃	36,2 ₀	38,4 ₂	40,1 ₇	42,0 ₅
Cu	"	32,9 ₃	35,3 ₄	36,1 ₉	38,4 ₁	40,1 ₆	42,0 ₆
Zn	"	32,9 ₂	35,3 ₃	36,2 ₀	38,4 ₂	40,1 ₅	42,0 ₄

Fortsetzung von Tabelle 30 a:

M	R	d-Werte ($\cdot 10^2$ pm)					
		n-C _x H _{2x+1} CN					
		x = 1	x = 2	x = 3	x = 4	x = 5	x = 7
Mn	n-C ₁₆ H ₃₃	35,3 ₄	41,6 ₇	43,7 ₃	44,1 ₇	44,6 ₂	44,6 ₂
Fe	"	35,3 ₆	41,6 ₈	43,7 ₄	44,1 ₉	44,6 ₁	44,6 ₃
Co	"	35,3 ₅	41,6 ₇	43,7 ₃	44,1 ₈	44,6 ₁	44,6 ₄
Ni	"	35,3 ₆	41,6 ₈	43,7 ₃	44,1 ₇	44,6 ₂	44,6 ₅
Cu	"	35,3 ₅	41,6 ₆	43,7 ₄	44,1 ₉	44,6 ₀	44,6 ₂
Zn	"	35,3 ₄	41,6 ₇	43,7 ₃	44,1 ₆	44,6 ₂	44,6 ₃

Auf den Röntgendiffraktogrammen waren jeweils zwei bis drei Ordnungen erkennbar.

Tabelle 30 b:

M	R	d-Werte ($\cdot 10^2$ pm)				
		n-C _x H _{2x+1} CN				
		x = 9	x = 11	x = 13	x = 15	x = 17
Mn	n-C ₈ H ₁₇	36,9 ₄	39,4 ₄	42,0 ₇	44,6 ₂	47,1 ₉
Fe	"	36,9 ₃	39,4 ₂	42,0 ₃	44,6 ₀	47,1 ₆
Co	"	36,9 ₂	39,4 ₄	42,0 ₄	44,6 ₁	47,1 ₇
Ni	"	36,9 ₄	39,4 ₃	42,0 ₆	44,6 ₂	47,1 ₈
Cu	"	36,9 ₂	39,4 ₄	42,0 ₅	44,6 ₂	47,1 ₇
Zn	"	36,9 ₃	39,4 ₃	42,0 ₈	44,6 ₁	47,1 ₈
Fe	n-C ₁₀ H ₂₁	39,4 ₃	42,0 ₆	44,6 ₁	47,1 ₇	49,6 ₃
Co	"	39,4 ₄	42,0 ₅	44,6 ₂	47,1 ₈	49,6 ₃
Cu	"	39,4 ₂	42,0 ₄	44,6 ₀	47,1 ₉	49,6 ₁
Co	n-C ₁₂ H ₂₅	42,0 ₈	44,6 ₂	47,1 ₈	49,6 ₃	52,2 ₇
Cu	"	42,0 ₇	44,6 ₁	47,1 ₉	49,6 ₁	52,2 ₈
Zn	"	42,0 ₆	44,6 ₁	47,1 ₈	49,6 ₂	52,2 ₉
Co	n-C ₁₄ H ₂₉	44,6 ₂	47,2 ₄	49,6 ₃	52,2 ₆	54,8 ₇
Ni	"	44,6 ₁	47,2 ₅	49,6 ₄	52,2 ₅	54,8 ₆
Cu	"	44,6 ₀	47,2 ₄	49,6 ₅	52,2 ₆	54,8 ₆
Zn	"	44,6 ₂	47,2 ₃	49,6 ₃	52,2 ₆	54,8 ₅
Mn	n-C ₁₆ H ₃₃	47,2 ₂	49,6 ₄	52,2 ₇	54,8 ₆	57,3 ₆
Fe	"	47,2 ₄	49,6 ₅	52,2 ₆	54,8 ₅	57,3 ₇
Co	"	47,2 ₃	49,6 ₃	52,2 ₆	54,8 ₄	57,3 ₈
Ni	"	47,2 ₄	49,6 ₅	52,2 ₇	54,8 ₅	57,3 ₇
Cu	"	47,2 ₂	49,6 ₄	52,2 ₆	54,8 ₇	57,3 ₆
Zn	"	47,2 ₃	49,6 ₃	52,2 ₇	54,8 ₈	57,3 ₇

Die Röntgendiffraktogramme zeigen jeweils drei bis vier Ordnungen

Tabelle 31: Zahl der Nitrilmoleküle ($\pm 0,1$) pro Elementarzelle:
 $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ Montmorillonit
 M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn

Nitril $n-C_xH_{2x+1}CN$											
R	1	2	3	4	5	$x =$ 7	9	11	13	15	17
-CH ₃	3,3	2,6	2,6	2,6	2,7	2,1	1,8	1,6	2,0	2,0	2,0
n-C ₈ H ₁₇	3,3	2,8	2,5	2,5	2,2	1,2	3,1	3,0	2,9	2,8	2,7
n-C ₁₀ H ₂₁	3,1	2,9	2,7	2,4	2,2	2,0	3,4	3,2	3,0	3,0	2,8
n-C ₁₂ H ₂₅	6,9	6,0	5,1	5,0	4,4	3,6	3,3	3,0	3,0	2,8	2,8
n-C ₁₄ H ₂₉	7,3	6,3	5,4	5,0	4,7	4,0	3,6	3,4	3,2	3,1	3,0
n-C ₁₆ H ₃₃	4,9	5,9	5,3	4,6	4,0	3,2	3,0	2,8	2,7	2,6	2,5

Zur Berechnung der a, b und r^2 -Werte wurden die Mittelwerte der Schichtabstände der Intercalationskomplexe mit verschiedenen anorganischen Kationen aber gleichen n-Alkylresten R im Metall-Mercaptid-Dikation genommen.

Tabelle 32: a, b und r^2 für die lineare Beziehung

$d(x) = a \cdot x + b$
 $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ Montmorillonit-Komplexe
 mit n-Alkylnitrilen; M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn;
 $n-C_xH_{2x+1}CN$ mit $x = 9, 11, 13, 15, 17$

R	a (pm)	b (pm)	r^2
n-C ₈ H ₁₇	1,28 · 10 ²	25,36 · 10 ²	0,9999
n-C ₁₀ H ₂₁	1,27 "	28,01 "	0,9998
n-C ₁₂ H ₂₅	1,27 "	30,64 "	0,9998
n-C ₁₄ H ₂₉	1,28 "	33,11 "	0,9997
n-C ₁₆ H ₃₃	1,27 "	35,71 "	0,9998

Ein linearer Zusammenhang zwischen den Basisschichtabständen $d(x)$ und der Zahl der C-Atome in den n-Alkylketten der Nitrile, unabhängig von der Kettenlänge des n-Alkylrestes im Kation (V) (vgl. Tab. 32):

$$d(x) = a \cdot x + b \quad (\text{pm})$$

besteht hier, im Gegensatz zu den Hg- und Pb-Mercaptid-Montmorilloniten, nur mit länger-kettigen n-Alkylnitrilen ($n-C_xH_{2x+1}CN$ mit $x = 9, 11, 13, 15$ und 17).

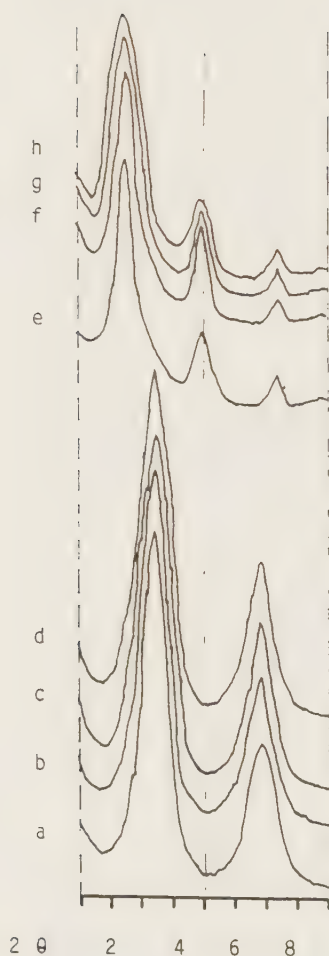


Abb. 54: Diffraktogramme der bei 30°C im Hochvakuum getrockneten Metall-Mercaptid-Montmorillonite $[M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{16}H_{33}]_2]$ und ihrer Intercalationskomplexe mit Acetonitril

a: trockener Mangan-Mercaptid-Montmorillonit
 b: trockener Kobalt-Mercaptid-Montmorillonit
 c: trockener Kupfer-Mercaptid-Montmorillonit
 d: trockener Eisen-Mercaptid-Montmorillonit
 e: Mn-Mercaptid-Montmorillonit mit Acetonitril
 f: Co-Mercaptid-Montmorillonit mit Acetonitril
 g: Cu-Mercaptid-Montmorillonit mit Acetonitril
 h: Fe-Mercaptid-Montmorillonit mit Acetonitril

a beläuft sich im Durchschnitt auf 127,5 pm. Dieser Wert entspricht dem theoretischen Wert von 126,5 pm für senkrecht stehende n-Alkylketten in all-anti-Konformation mit paraffinartiger Struktur einigermaßen, könnte aber auch auf das Vorliegen von Bilayerstrukturen mit geneigten Alkylketten hindeuten.

b (der Anteil des Schichtabstandes, der nicht von den n-Alkylketten des polaren Intercalats herrührt) nimmt mit der Länge des n-Alkylrestes R im Metall-Mercaptid-Dikation (V) zu. Ein Vergleich der b-Werte mit den Schichtabständen der Metall-Mercaptid-Montmorillonite im trockenen Zustand zeigt, daß die b-Werte deutlich höher sind als die d-Werte. Die Nitrilgruppen bewirken offenbar eine drastische Änderung der Konformation der Kationen (V) im Schichtzwischenraum.

Die Intercalation von Nitrilen mit kürzeren n-Alkylketten ($\leq$ n-Octyl-) führte zu keiner linearen Zunahme der Schichtaufweitung (vgl. Tab. 30). Ihre n-Alkylketten sind offenbar zu kurz, um starke van der Waals-Wechselwirkungen auszubilden und somit einen entscheidenden Einfluß auf die Struktur auszuüben. Mindestens zwei Nitrilmoleküle treten über ihr freies Elektronenpaar mit den Metallionen der Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe in Wechselwirkung. Die blaue Farbe der Kobalt-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe mit Nitrilen und die UV-Spektren (vgl. Abschn. D.2.3.1) deuten auf eine tetraedrische Koordination der Kobaltionen hin.

3.4.2 Intercalationen in Abhängigkeit von der Temperatur

Fast alle Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe ($[M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2]\{\text{Montmorillonit}\}$) mit $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$ und $R \geq n\text{-Dodecyl-}$ intercalierten von den kürzerkettigen Nitrilen ($\leq \text{Caprylsäurenitril}$) mehr als von den längerkettigen ($\geq \text{Caprinsäurenitril}$), nämlich etwa 7 - 20 kürzerkettige Nitrilmoleküle pro Metall-Mercaptid-Dikation bzw. 5 - 10 längerkettige Nitrilmoleküle (vgl. Tab. 31). Die Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe mit $R = n\text{-Octyl-}$ und $n\text{-Decyl-}$ verhielten sich überraschenderweise gerade umgekehrt. Dieses Phänomen wurde bei den korrespondierenden Quecksilber- und Blei-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexen nicht beobachtet. Daher wurde der Einfluß höherer Temperaturen auf das Intercalationsverhalten untersucht.

Tabelle 33 a: Schichtabstände bei höherer Temperatur
 $[M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2]\{\text{Montmorillonit}\}$ -Komplexe
 mit $n\text{-Alkyl}n\text{itrilen } n-C_xH_{2x+1}CN$

R	M	d-Werte ($\cdot 10^2$ pm)				
		x = 9	x = 11	x = 13	x = 15	x = 17
$n-C_8H_{17}$	Mn	26,2 ₉ * (86°C)	27,6 ₂ (86°C)	28,9 ₇ (87°C)	30,2 ₅ (88°C)	31,7 ₈ (92°C)
"	Zn	26,2 ₉ (86°C)				
"	Co				30,2 ₅ (88°C)	
"	Cu					31,7 ₈ (92°C)
$n-C_{10}H_{21}$	Co	27,6 ₁ (85°C)	29,0 ₆ (85°C)	30,2 ₆ (87°C)	31,5 ₅ (90°C)	32,9 ₆ (93°C)
"	Mn			30,2 ₆ (87°C)	31,5 ₅ (90°C)	32,9 ₆ (93°C)
"	Cu	27,6 ₁ (85°C)	29,0 ₆ (85°C)			

* Temperatur, ab der der Schichtabstand konstant bleibt; aufgeheizt wurde schrittweise von 20 auf 120°C und wieder auf 20°C abgekühlt.

Tabelle 33 b: Schichtabstände der $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ Montmorillonit-Komplexe mit n-Alkylnitrilen die keine Temperaturabhängigkeit zeigen (untersucht von 20 - 120°C wenn nichts anderes angegeben)

R	M	d-Werte ($\cdot 10^2$ pm)						
		*x=1	*x=2	*x=3	*x=4	x=5	x=7	*x=9
n-C ₈ H ₁₇	Mn	20,5	21,6	22,1	23,6	23,9	25,2	
"	Co					23,9	25,2	
n-C ₁₀ H ₂₁	Co	20,6	22,1	23,1	23,9	24,5	26,5	
"	Mn					24,5	26,4	
n-C ₁₂ H ₂₅	Co						33,0	42,1
n-C ₁₆ H ₃₃	Fe						44,6	47,2
"	Co						44,6	

*x = 1: gemessen von 20 - 50°C; x = 2: gemessen von 20 - 60°C;

x = 3: gemessen von 20 - 70°C; x = 4: gemessen von 20 - 80°C;

x = 9: gemessen von 20 - 130°C.

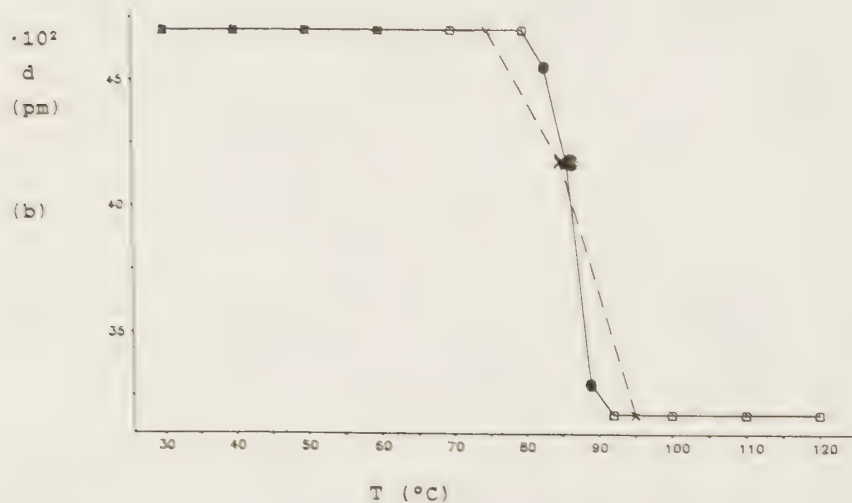
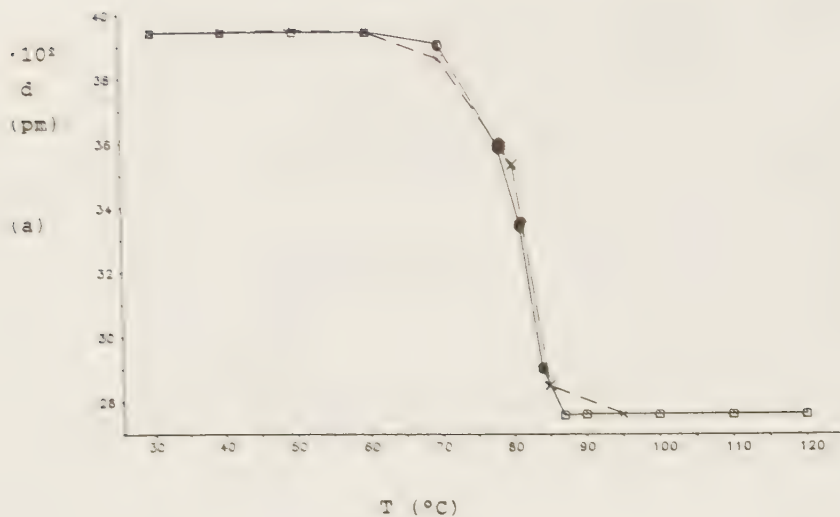


Abb. 55: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes von $[\text{Mn}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_8\text{H}_{17}]_2]$ (Montmorillonit) mit Laurinsäurenitril (a) bzw. Stearinsäurenitril (b) als Intercalat $\square \bullet$ = Aufheizkurve; x = Abkühlungskurve

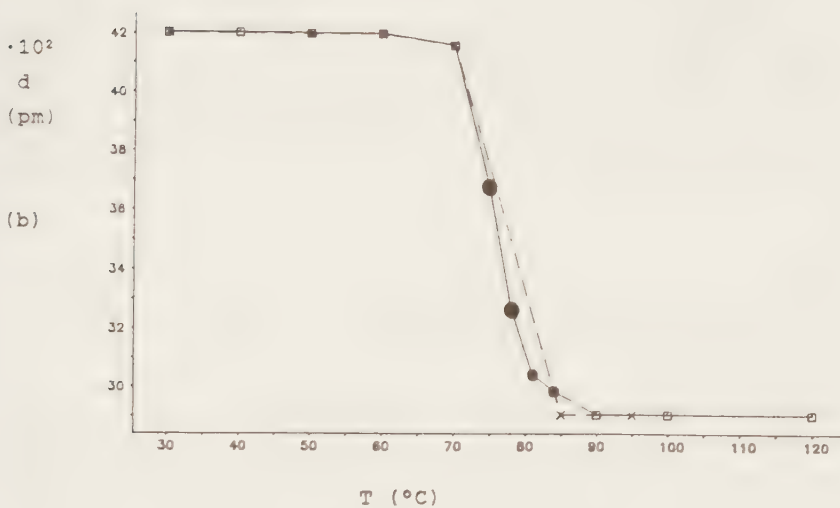
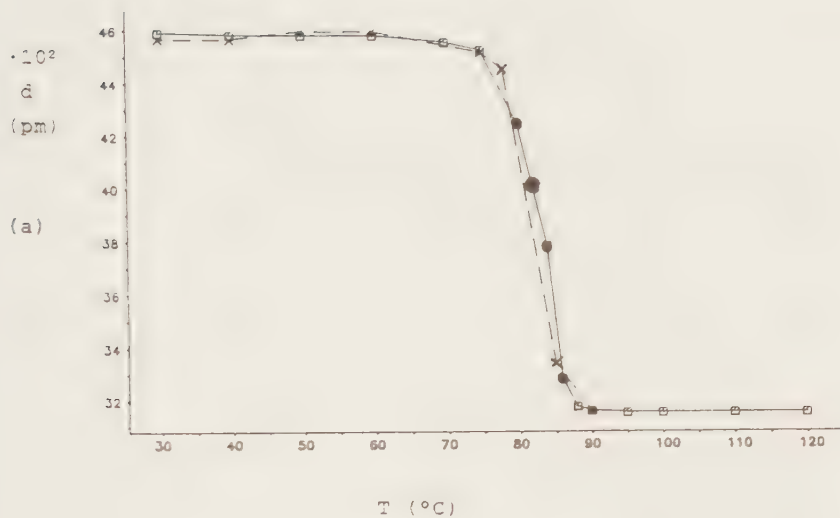


Abb. 56: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes von $\{\text{Mn}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{10}\text{H}_{21}]_2\}$ {Montmorillonit} mit Palmitinsäurenitril (a) bzw. Laurinsäurenitril (b) als Intercalat $\square, \bullet$: Aufheizkurve; x: Abkühlungskurve

Es zeigte sich, daß ab einer bestimmten Temperatur bei den in Tabelle 33 a aufgeführten Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Nitril-Komplexen Schichtkontraktion eintrat. Diese Kontraktion erfolgte zunächst meist langsam und dann sprunghaft. Ab einer bestimmten Temperatur blieb der Schichtabstand dann konstant (vergleiche auch Abb. 55 u. 56). Beim Abkühlen vergrößerte sich der Schichtabstand wieder und erreichte schließlich den ursprünglichen hohen Wert. Die übrigen Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Nitril-Komplexe änderten ihren Schichtabstand beim Erwärmen (je nach Nitril meist bis auf 120°C) nicht (vgl. Tab. 33 b). Lediglich die Röntgenreflexe wurden ab einer bestimmten Temperatur (meist 70 - 80°C) etwas schärfer und intensiver, was vermutlich auf dem Ausheilen von Störstellen beruht.

Die Schichtabstandsänderungen der in Tabelle 33 a genannten Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Nitril-Komplexe beruhen vermutlich nicht auf Kinkenbildung, sondern auf dem Austritt von Nitrilmolekülen aus dem Schichtzwischenraum. Beim Abkühlen werden diese Nitrilmoleküle wieder eingelagert. Eine Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände dieser Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Nitril-Komplexe analog z. B. den von Dischinger (1983) untersuchten Triglyceridkomplexen mit n-Alkylammoniummontmorilloniten wurde nicht beobachtet.

3.5 Vergleich des Intercalationsverhaltens der Zn- und Hg-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe

Sowohl Methanol als auch Propionamid und Acetonitril wurden in die Zn-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe mit R = n-Dodecyl- und n-Tetradecyl- am besten intercaliert. Die Hg-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe zeigten kein analoges Verhalten. Im allgemeinen wurden n-Alkanole von den Zn-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexen in wesentlich größerer Menge intercaliert als von den korrespondierenden Hg-Komplexen. Dasselbe gilt im großen und ganzen auch für die Intercalation von n-Alkylnitrilen mit Ausnahme von Acetonitril.

Die Zn- und Hg-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe unterscheiden sich nicht nur in ihren Schichtabständen (vgl. Abschn. D.2.3), sondern auch ganz erheblich in ihrem Intercalationsverhalten. Die Hg-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe zeigen mit allen untersuchten n-Alkylnitrilen einen linearen Zusammenhang zwischen der Länge des n-Alkylrestes im Nitril und der Schichtaufweitung, während das bei den korrespondierenden Zn-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexen nur für die Nitrile $\geq$ Caprinsäurenitril der Fall ist.

Eine Intercalation von Wasser bei RT wurde nur bei den Hg-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexen mit R = n-Hexadecyl- und n-Octadecyl- beobachtet. Die korrespondierenden Zn-Komplexe zeigten kein analoges Verhalten.

Möglicherweise treten die Zn^{2+} -Ionen der Zn-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe mit den polaren Gruppen der Intercalate stärker in Wechselwirkung als die Hg-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe.

Das für die Zn-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe gesagte gilt auch für die Mn-, Fe-, Co-, Ni- und Cu-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe; ebenso treffen die Aussagen über die Hg-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe auch für die Pb-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe zu.

4. Tetra(mercapto-sulfido-metall)Montmorillonite

Auf die Bedeutung von Ferredoxinen wurde bereits in der allgemeinen Einleitung hingewiesen. In diesem Zusammenhang wurden mehrkernige Metall-Schwefel-Komplexe hergestellt, in den Montmorillonit eingetauscht und die Einlagerungsverbindungen charakterisiert.

Geeignete Komplexe solcher Verbindungen, die den aktiven Zentren der Vier-Eisen-Ferredoxine ziemlich ähnlich sind, wurden zuerst von Holm und Mitarbeitern hergestellt. Allerdings handelt es sich hier um Cluster mit je zwei negativen Überschußladungen. Diese Komplexe konnten sie als kristalline Salze quartärer Kationen isolieren. Teilweise liegen Röntgenstrukturdaten vor (Averill et al. 1973, Hill et al. 1977, Que et al. 1974, Hagen et al. 1981).

4.1 Versuche zur Einführung von "anorganischem" Schwefel in Metall-Mercaptid-Montmorillonite (IX)

Wenn man in die Eisen- oder Kobalt-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe (IX) "anorganischen" Schwefel einführen will, muß das Metallion in eine höhere Oxidationsstufe übergehen. Sehr naheliegend wäre der Übergang eines Teils dieser Metallionen in die dreiwertige Stufe. Dabei sollten über Schwefelbrücken clusterartige Verbindungen vom Typ der Zweieisen- oder Viereisen-ferredoxine entstehen. Das dazu notwendige Oxidationsmittel könnte Sauerstoff sein, wenn man an Luft arbeitet.

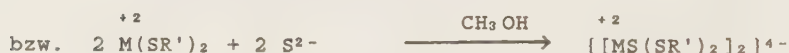
Da die Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexe (IX) (Ausnahme: Hg- und Pb-Mercaptid-Komplexe) von Wasser innerhalb weniger Stunden zersetzt werden, muß die Reaktion in einem wasserfreien Medium erfolgen. Als mögliche Lieferanten von "anorganischem" Schwefel wurden Natriumsulfid und Natriumhydrogensulfid in methanolischer Lösung verwendet (Konzentration 20 mmol/l, wobei zu jeweils 250 mg (IX) 10 ml dieser Lösung gegeben wurden). Es zeigte sich, daß eine Reaktion eintrat, denn die Montmorillonite färbten sich allmählich immer dunkler. Röntgenographische Schichtabstandsbestimmungen zeigen, daß mit Natriumhydrogensulfid bei den Kobalt-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexen mit R = Methyl- und n-Octyl- eine geringfügige Zunahme des Schichtabstandes eintrat (vgl. Tab. 34). Bei längeren n-Alkylresten R wurde dagegen eine deutliche Schichtkontraktion beobachtet. Dies spricht dafür, daß die Metall-Mercaptid-Komplexe (V) größtenteils abgebaut wurden und Kobalt- bzw. Eisensulfid entstanden sind. Die fast schwarze Farbe dieser Montmorillonite könnte davon herrühren.

Die 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammonium-Liganden (IV) bleiben im Schichtzwischenraum zum Ladungsausgleich, wobei sich die langen n-Alkylreste der Liganden (IV) offenbar kompakter anordnen. Die geringfügige Schichtabstandszunahme bei den kurzkettigen Derivaten durch die Behandlung mit Natriumsulfid bzw. Natriumhydrogensulfid könnte von im Schichtzwischenraum entstandenem Metallsulfid herrühren. Natriumsulfid führt zu analogen Ergebnissen.

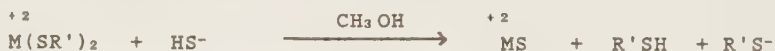
Tabelle 34: $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ Montmorillonite (IX), getr. bei 30°C, HV

R	M	d-Werte (pm)			
		(IX) mit NaSH	(IX)	(IX) mit Na ₂ S	
-CH ₃	Co	13,6 ₆ · 10 ²	13,6 ₅ · 10 ²	-	
n-C ₈ H ₁₇	Co	14,0 ₄ "	13,7 ₁ "	14,0 ₀ · 10 ²	
n-C ₂₀ H ₄₁	Co	15,4 ₉ "	30,4 ₆ "	-	
n-C ₁₂ H ₂₅	Fe	14,2 ₅ "	17,7 ₉ "	14,9 ₈ "	

Auch zum freien Kobalt-Mercaptid-Komplex (V) mit $R = n\text{-Octyl-}$ wurde in methanolischer Lösung Natriumhydrogensulfid gegeben. Es trat, ebenso wie bei den Kobalt-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexen (IX), langsam Dunkelfärbung ein. Allmählich fiel ein schwarzer Niederschlag aus, der als Kobaltsulfid identifiziert werden konnte. Die Mercaptoliganden (IV) konnten in der überstehenden Lösung nachgewiesen werden. Bei Eisen-Mercaptid-Komplexen (V) wurde analoges beobachtet. Statt der gewünschten Reaktion:



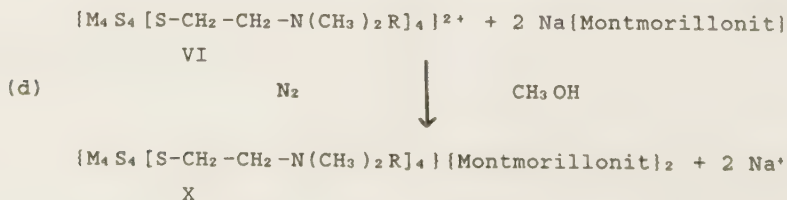
trat größtenteils folgende Reaktion ein:



$\text{}^{+} \text{X}^-$
 $\text{M} = \text{Fe, Co}; \text{R}' = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{R}$

4.2 Kationische Tetra(mercapto-sulfido-metall)Cluster in Natriummontmorillonit

Da die Einführung von "anorganischem" Schwefel in die Metall-Mercaptid-Montmorillonite nicht gelang, wurden außerhalb des Montmorillonits hergestellte Tetra(mercapto-sulfido-metall)Dikationen (vgl. S. 28) in Na-Montmorillonit eingeführt:



$M^{2+}, 3+ = \text{Fe, Mn, Co, V; R} = -\text{CH}_3, n-\text{C}_8\text{H}_{17}, n-\text{C}_{10}\text{H}_{21}, n-\text{C}_{12}\text{H}_{25},$
 $n-\text{C}_{14}\text{H}_{29}, n-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$

4.3 Absorptionsspektren von Tetra(mercapto-sulfido-metall) Montmorillonit-Clustern

4.3.1 Tetra(mercapto-sulfido-eisen)Montmorillonit-Cluster

Montmorillonit zeigt weite Gebiete optischer Durchlässigkeit und kann daher durch optische Spektroskopie untersucht werden. Zur Untersuchung wurden wiederum "Tonfolien" von etwa 5 - 10 μm Dicke hergestellt (nach der Methode von Meyer (1987)) und auf Glasplättchen aufgezogen.

Die Messungen in H_2O wurden in 1 mm Quarzküvetten mit kolloiden Tetra(mercapto-sulfido-eisen)Montmorillonit-Lösungen (100 mg Montmorillonit in 1 ml H_2O) durchgeführt.

Tabelle 35: $\{\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_4\}^{2+}$ Montmorillonit
 Absorption im Bereich von 700 bis 220 nm

R	Lsm.	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	λ_{max} (nm)	E	Farbe
$n-\text{C}_8\text{H}_{17}$	DMF	-	420	0,40	hellrotbraun
			362	2,46	
			292	5,00	
"	H_2O	-	396	0,21	gelb
			232	3,33	
"	"	+	364	0,30	farblos
			228	3,32	
$n-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	DMF	-	420	0,22	hellrotbraun
			362	2,30	
			292	4,50	
$n-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	DMF	-	430	0,50	hellrotbraun
			362	2,20	
			292	3,30	
"	H_2O	-	424	1,00	hellrotbraun
			340	3,00	
"	H_2O	+	310	1,64	farblos
			274	2,88	

Tsibris u. Woody veröffentlichten 1970 optische Spektren von Putidaredoxin in der oxidierten und in der durch Dithionit reduzierten Form. Das Absorptionsspektrum der oxidierten Form weist Absorptionsmaxima bei 455, 412, 328 und 278 nm auf, das der reduzierten Form dagegen zwei intensive Banden bei 540 und 274 nm und schwache Banden bei 460, 390, 355 und 310 nm. Die Autoren vermuten anhand der Spektren, daß in Putidaredoxin nur ein chromophores Zentrum vorliegt. Der Vergleich dieser Absorptionsmaxima mit jenen der in Tabelle 35 aufgeführten zeigt, daß das Absorptionsspektrum der oxidierten Form kaum mit jenen der Tetra(mercapto-sulfido-eisen)Montmorillonit-Cluster übereinstimmt. Das Absorptionsspektrum des durch Dithionit reduzierten

Tetra(mercapto-sulfido-eisen)Montmorillonits

$\{ \{ \text{Fe}_4 \text{S}_4 [\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{C}_{16}\text{H}_{33}]_4 \} \text{Montmorillonit} \}$ weist zwei mit dem reduzierten Putidaredoxin identische Banden auf, nämlich die schwächere bei 310 nm und die starke bei 274 nm. Die starke Bande bei 540 nm im Absorptionsspektrum des Putidaredoxins ist dagegen nicht vorhanden.

Ein Vergleich der Werte in Tabelle 35 zeigt außerdem, daß die Absorptionsspektren der Tetra(mercapto-sulfido-eisen)Montmorillonite mit verschiedenen n-Alkylresten R etwas unterschiedlich sind. Das könnte auf unterschiedliche Strukturen hindeuten. Möglicherweise liegen die Cluster (VI) mit R gleich n-Octyl- und n-Dodecyl- nur als zweikernige Einheiten vor, jene mit n-Hexadecyl- dagegen wirklich als vierkernige Einheiten.

Die Absorptionsspektren, die in DMF aufgenommen worden sind, können schlecht mit den in H_2O aufgenommenen verglichen werden, da einmal Tonfilme und einmal kolloide Lösungen untersucht wurden. Mit DMF bildet Tetra(mercapto-sulfido-eisen)Montmorillonit keine kolloide Lösung; in Wasser sieht die reduzierte Form dieses Montmorillonits dagegen fast so aus wie Natriummontmorillonit und kann als Film nicht mehr untersucht werden, die Auflösung der Absorptionsspektren ist zu schlecht.

4.3.2 Tetra(mercapto-sulfido-metall)Montmorillonit-Cluster mit Mangan bzw. Kobalt bzw. Vanadin

Auch die Montmorillonit-Cluster mit Mangan bzw. Kobalt bzw. Vanadin können mit Dithionit reduziert werden. Bei der Reduktion entsteht Sulfit, das z. B. durch Entfärbung von Malachitgrün oder Fuchsin nachgewiesen wurde. Die Blindprobe mit Natriummontmorillonit und Kobalt-Mercaptid-Montmorillonit verlief negativ; Dithionit wurde durch diese Montmorillonite nicht zu Sulfit oxidiert. Das bedeutet, daß teilweise drei- oder noch höherwertige Metallionen in diesen Montmorillonit-Clustern vorliegen müssen. Die reduzierten Tetra(mercapto-sulfido-kobalt)Montmorillonit-Cluster absorbieren bei kürzeren Wellenlängen, die Mangan- und Vanadin-Montmorillonit-Cluster dagegen bei längeren Wellenlängen (vgl. Tab. 36).

Analog zu den Tetra(mercapto-sulfido-eisen)Montmorillonit-Clustern wurden auch hier Absorptionsspektren unter denselben Bedingungen aufgenommen.

Tabelle 36: $[M_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4]^{2+}$ Montmorillonit (1) mit DMF als Film von 5 - 10 μm Dicke zwischen Glasplatten (700 - 240 nm), mit H_2O als kolloide Lösung (100 mg Montmorillonit in 1 ml H_2O in 1 mm Quarzküvetten, 700 bis 220 nm); $[M_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4]^{2+}$ (2) $c = 10^{-5}$ mol/l

R	M	Lsm.	$S_2O_4^{2-}$	(1)		(2)	
				λ_{max} (nm)	E	λ_{max} (nm)	E
-CH ₃	Mn	DMF	-	332	0,21	332	0,45
				318	0,30	266	1,01
				300	0,33		
				258	0,58		
"	"	H_2O	+	588	1,40	330	0,33
				500	1,30	230	1,00
"	"	H_2O	-	308	4,80	355	3,56
				290	4,98	300	4,90
				270	5,00	288	5,00
						255	5,00

Fortsetzung von Tabelle 36:

R	M	Lsm.	S ₂ O ₄ ²⁻	(1)	E	(2)	E
				λ_{max} (nm)		λ_{max} (nm)	
n-C ₁₆ H ₃₃	Mn	DMF	-	302	2,10	332	0,44
				288	3,00	266	1,00
				260	3,30		
				248	5,00		
"	"	H ₂ O	+	548	1,36	330	0,33
				500	1,30	230	1,00
"	"	H ₂ O	~	308	4,80	355	3,56
				290	4,98	300	4,88
				270	5,00	288	4,92
						255	4,98
n-C ₁₂ H ₂₅	Co	DMF	-	350	0,74	450	0,62
				262	3,36	280	4,12
"	"	H ₂ O	-	288	1,52	300	4,02
				230	1,75	270	4,30
"	"	H ₂ O	+	308	4,62	330	1,64
				290	4,66	280	1,80
				240	4,34		
n-C ₁₆ H ₃₃	"	H ₂ O	-	280	0,50	-	
n-C ₁₀ H ₂₁	V	DMF	-	330	0,29	-	
				280	0,56		
				260	0,63		
"	"	H ₂ O	-	272	0,50	300	3,88
				236	0,43	240	4,34
"	"	H ₂ O	+	304	4,53	366	3,56
				230	3,85	300	4,92
						264	5,00
n-C ₁₂ H ₂₅	"	DMF	-	330	0,30	500	0,34
				280	0,56	300	4,10
				260	0,63	266	2,52
"	"	H ₂ O	-	272	0,50	300	3,88
				236	0,43	240	4,34
"	"	H ₂ O	+	304	4,54	366	3,56
				230	3,86	300	4,92
						264	5,00

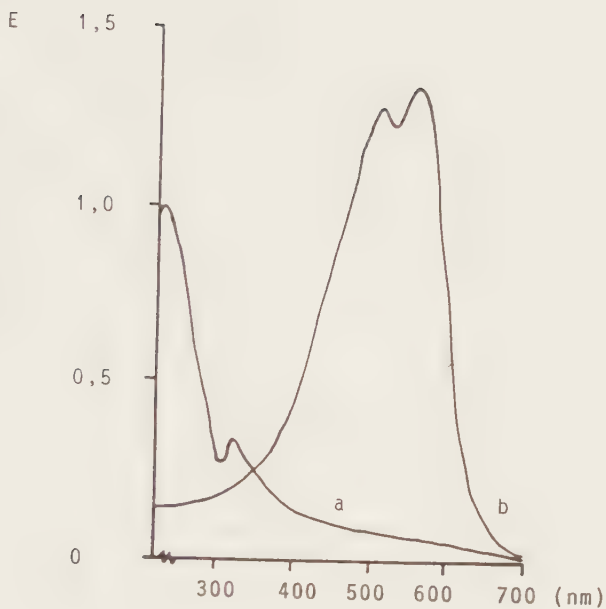


Abb. 57: Absorptionsspektren in H₂O von

a: $\{\text{Mn}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]_4\}^{2+}(\text{Br}^-)_2$

b: $\{\text{Mn}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]_4\}$ Montmorillonit

Die Absorptionsspektren der Clusterlösungen unterscheiden sich sowohl hinsichtlich der Lage als auch der Zahl der Absorptionsbanden erheblich von jenen der Cluster im Schichtzwischenraum von Montmorillonit. Das weist darauf hin, daß die Koordination der Metallionen der Cluster in Lösung eine andere sein sollte als in Montmorillonit.

Die Absorptionsspektren der $\{M_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}^{2+}(X^-)_2$ Cluster (VI) in Lösung mit einem bestimmten Metallion M aber unterschiedlichen n-Alkylresten R sind innerhalb der experimentellen Fehlergrenze identisch. Befinden sich diese Cluster (VI) im Schichtzwischenraum von Montmorillonit, sind die Absorptionsmaxima der Cluster mit R = Hexadecyl- gegenüber jenen mit kürzeren n-Alkylresten R etwas in den kürzerwelligen Bereich verschoben. Das könnte auf unterschiedliche Clusterstrukturen hindeuten.

Die Lage der Absorptionsmaxima ist außerdem von der Polarität des Lösungsmittels abhängig. Im stark polaren Lösungsmittel Wasser erfolgt die Lichtabsorption durch die Clusterlösungen (VI) bei kürzeren Wellenlängen als im weniger polaren DMF. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß die Lösungsmittelmoleküle mit den Metallionen der Cluster in Wechselwirkung treten. Durch Wasser tritt allerdings nach einiger Zeit eine Zersetzung dieser Cluster ein, wobei die Cluster in Montmorillonit wesentlich beständiger sind als die freien Cluster.

4.4 Vergleich der Tetra(mercapto-sulfido-metall)Montmorillonit-Cluster mit Eisen-, Mangan-, Kobalt- bzw. Vanadinionen

4.4.1 Trockene Tetra(mercapto-sulfido-metall)Montmorillonit-Cluster

Die Tetra(mercapto-sulfido-eisen)Montmorillonite weisen durchwegs höhere Schichtabstände auf als die korrespondierenden Mangan-, Kobalt- oder Vanadin-Montmorillonit-Cluster.

Die Schichtabstände der Mn-, Co- und V-Montmorillonit-Cluster mit R = n-Octyl- bis einschließlich n-Tetradecyl- sind so niedrig, daß der Ionenaustausch keinesfalls quantitativ mit $\{M_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}^{2+}$ -Clustern erfolgt sein kann. Sehr

wahrscheinlich liegen hier $\{M_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}^{4+}$ -Cluster vor, so daß für quantitativen Kationeneintausch nur halb so viele Cluster wie bei den $\{Fe_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}^{2+}$ -Clustern nötig sind (vgl. auch D.1.4).

Die $\{M_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{16}H_{33}]_4\}$ Montmorillonite mit Mn-, Co- und V zeigen Schichtabstände (vgl. Tab. 38), die auf eine wesentlich größere eingeführte Clustermenge schließen lassen als bei jenen mit kürzeren n-Alkylketten. Das wird durch die N- und S-Analysen (vgl. Tab. 37) bestätigt. Diese Analysen zeigen, daß 1 M-Cluster 2 Na⁺-Ionen im Montmorillonit ersetzt hat (M = Mn, Co, V, Fe, R = n-C₁₆H₃₃). Dasselbe scheint auch bei den Fe-Clustern mit R ≤ n-C₁₄H₂₉ zuzutreffen. Die korrespondierenden Mn-, Co- und V-Cluster haben dagegen etwa 4 Na⁺-Ionen im Montmorillonit ersetzt.

Tabelle 38: $\{M_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}$ {Montmorillonit}
getrocknet bei 30°C, HV

d-Werte ($\cdot 10^2$ pm)				
R	Fe	M Mn	Co	V
-CH ₃	13,8 ₀	13,6 ₀	13,6 ₀	13,6 ₈
n-C ₈ H ₁₇	14,0 ₆	13,8 ₀	13,8 ₀	13,8 ₀
n-C ₁₀ H ₂₁	16,4 ₂	14,1 ₆	14,0 ₂	14,1 ₆
n-C ₁₂ H ₂₅	21,4 ₈	14,1 ₆	14,3 ₀	14,3 ₀
n-C ₁₄ H ₂₉	23,6 ₂	15,5 ₀	15,7 ₈	15,7 ₈
n-C ₁₆ H ₃₃	39,7 ₉	30,5 ₀	23,2 ₅	25,2 ₄

Es wurden jeweils zwei bis vier Ordnungen ausgewertet.

Tabelle 37: Molare Massen und Analysen der 30°C HVgetr.
 $\{M_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}^{2+}$ Montmorillonite

M	R	MM bezogen auf die Si_4O_{10} -Einheit	% N	% S
Fe	-CH ₃	496,1	theor.: 1,86 exp.: 1,78	8,53 8,41
nach galvanostatischer Reduktion:			1,77	8,40
Mn	"	495,5		
Co	"	498,1		
V	"	492,9	theor.: 1,87 exp.: 1,70	8,58 8,36
Fe	n-C ₈ H ₁₇	560,9	theor.: 1,65 exp.: 1,56	7,54 7,40
Mn	"	560,3		
Co	"	562,9		
V	"	557,7		
Fe	n-C ₁₀ H ₂₁	579,4		
Mn	"	578,8		
Co	"	581,6		
V	"	576,2		
Fe	n-C ₁₂ H ₂₅	597,9	theor.: 1,54 exp.: 1,48	7,08 7,09
Mn	"	597,3		
Co	"	600,0	theor.: 1,54 exp.: 0,70*	7,05 3,41*
V	"	594,7		
Fe	n-C ₁₄ H ₂₉	616,5	theor.: 1,50 exp.: 1,42	6,86 6,85
Mn	"	615,8	theor.: 1,50 exp.: 0,72*	6,87 3,35*
Co	"	618,5		
V	"	613,2		
Fe	n-C ₁₆ H ₃₃	635,0	theor.: 1,46 exp.: 1,32	6,66 6,54
nach galvanostatischer Reduktion:			1,30	6,55
Mn	n-C ₁₆ H ₃₃	634,4	theor.: 1,46 exp.: 1,46	6,67 6,62
nach galvanostatischer Reduktion:			1,40	6,66
Co	n-C ₁₆ H ₃₃	637,0	theor.: 1,45 exp.: 1,32	6,64 6,38
nach galvanostatischer Reduktion:			0,63	4,04
V	n-C ₁₆ H ₃₃	631,7	theor.: 1,46 exp.: 1,35	6,70 6,65
nach galvanostatischer Reduktion:			1,24	3,99

*: hier könnten $\{M_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}^{4+}$ Montmorillonite vorliegen

4.4.2 Verhalten gegenüber H₂O

Um weitere Unterschiede im Verhalten dieser Cluster auszu-
 arbeiten, wurde ihre Hydrolyseempfindlichkeit untersucht. Dazu

wurden je 100 mg fein pulverisierter Tetra(mercapto-sulfido-metall)Montmorillonit mit 0,5 ml H₂O versetzt und geschüttelt. Je länger die n-Alkylketten der eingetauschten Cluster-Kationen sind, desto schlechter werden sie durch Wasser benetzt (hydrophober Charakter der Zwischenschichträume aufgrund der langen n-Alkylketten). Diese Montmorillonite wurden nach 3, 24 und 120 h Einwirkungszeit röntgenographisch untersucht (Ergebnisse in Tab. 39). Wie aus der Tabelle hervorgeht, sind die Montmorillonite mit langen n-Alkylresten im Clusterkation weniger hydrolyseempfindlich als jene mit kürzeren n-Alkylresten.

Die Zersetzung der Eisencluster (VI) erfolgt offenbar langsamer als die der korrespondierenden Mangan-, Kobalt- oder Vanadincluster, denn diese Montmorillonite lieferten nach drei Stunden in Wasser nur jeweils einen schwachen Röntgenreflex, der auf geringfügige Hydrolyse hindeutet. In allen Fällen wurden Wassermoleküle intercaliert, da eine gewisse Schichtaufweitung beobachtet wurde. Nach 24 h in Wasser war eine deutliche Schichtabstandsabnahme beobachtbar, d.h. die Cluster waren nun weitgehend abgebaut. Im Schichtzwischenraum befinden sich natürlich noch die zum Ladungsausgleich erforderlichen Kationen. Das müssen nun aber nicht mehr ausschließlich die quartären Ammoniumkationen der Clusterliganden sein; auch die Metallionen könnten teilweise deren Position eingenommen haben.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Tetra(mercapto-sulfido-vanadin)Montmorillonit-Cluster am stärksten hydrolyseempfindlich sind, jene mit Eisen am wenigsten.

Tabelle 39: Schichtabstände der $\{M_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}$ Montmorillonit-Cluster nach Einwirkung von H_2O

M	R	d-Werte ($\cdot 10^2$ pm)						
		trocken	3 h		24 h		120 h	
		30°C HV	Einwirkungszeit		Einwirkungszeit		Einwirkungszeit	
		d	d	*I(%)	d	*I(%)	d	*I(%)
Fe	-CH ₃	13,8	23,3	100	18,0	100	22,1	50
		6,9	11,6	50	14,3	10	14,3	100
			14,3	5				
"	n-C ₈ H ₁₇	14,1	26,8	100	26,8	20	23,3	50
		7,0	13,4	50	18,0	50	14,3	100
			9,3	33	14,3	100		
			14,3	5				
Co	"	13,8	20,1	50	20,1	50	20,1	50
		6,9	14,3	100	14,3	100	14,3	100
Mn	"	13,8	22,1	70	22,1	40	22,1	50
		6,9	14,3	100	14,3	100	14,3	100
V	"	13,8	21,1	50	21,1	40	15,8	50
		6,9	14,3	100	14,3	100	14,3	100
Fe	n-C ₁₂ H ₂₅	21,5	33,3	100	33,3	20	25,2	50
		10,7	16,7	50	27,6	40	17,7	50
		7,2	11,6	33	19,6	20	15,9	100
			15,8	5	15,8	100		
"	n-C ₁₆ H ₃₃	39,8	42,1	100	32,7	100	26,8	70
		19,9	21,1	50	16,4	50	18,3	100
		13,3	14,0	33	18,3	30		
		9,9	10,5	10				
			18,3	20				
Co	"	23,3	24,3	100	23,9	40	23,9	40
		11,6	18,3	40	18,3	100	18,3	100
		7,8	17,0	40				
Mn	n-C ₁₆ H ₃₃	30,5	34,0	100	34,0	50	30,5	40
		15,8	20,1	10	18,1	100	20,1	50
		10,2	17,3	40			18,3	100
V	"	25,2	29,5	40	27,8	20	22,1	50
		12,6	21,6	100	18,8	10	18,8	70
		8,4	17,7	10	18,3	100	18,3	100

1., 2. Ordnung usw. wurden untereinander geschrieben, die nicht dazu passenden [001]-Reflexe stehen darunter

* I (%) = relative Intensität I der Röntgenreflexe in %, wobei der größte Reflex die Intensität 100 % erhält.

4.4.3 Intercalationsverhalten

Weitere Unterschiede zwischen den Tetra(mercapto-sulfido-metall)Montmorillonit-Clustern mit verschiedenen n-Alkylresten und verschiedenen Metallionen sollten sich bei der Intercalation neutraler polarer Moleküle ergeben. So wurde die Intercalation von Methanol, 1-Hexanol, 1-Octanol, 1-Decanol, 1-Dodecanol, DMSO, Acetonitril und Toluol untersucht. Die Schichtabstände dieser Montmorillonit-Intercalationskomplexe sind in Tabelle 40 zusammengefaßt.

Wie die Abbildung 58 zeigt, liefern diese Montmorillonite ziemlich scharfe, integrale Röntgenreflexe.

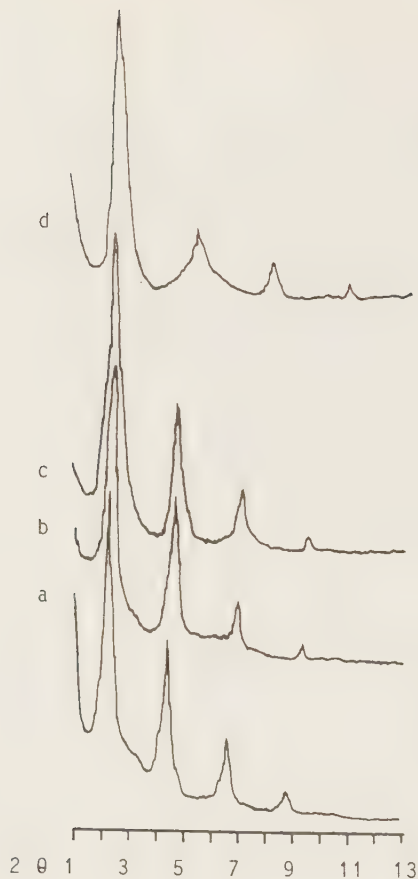


Abb. 58: Diffraktogramme der Intercalationskomplexe
mit Methanol von

- a: $\{V_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{16}H_{33}]_4\}$ {Montmorillonit}
- b: $\{Mn_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{16}H_{33}]_4\}$ {Montmorillonit}
- c: $\{Co_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{16}H_{33}]_4\}$ {Montmorillonit}
- d: $\{Fe_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{16}H_{33}]_4\}$ {Montmorillonit}

Tabelle 40: $\{M_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}$ {Montmorillonit-Intercalationskomplexe}

a: $\{Fe_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}^{2+}$

R	CH ₃ OH	d-Werte ($\cdot 10^2$ pm)						
		Intercalat					Tolu- ol	CH ₃ CN
		1-He- xanol	1-Oc- tanol	1-De- canol	1-Dode- canol	DMSO		
-CH ₃	13,8 ₀	14,0 ₃	14,4 ₈	14,9 ₈	15,2 ₃	26,7 ₇	14,0 ₃	20,0 ₈
n-C ₈ H ₁₇	14,0 ₅	14,7 ₃	14,7 ₄	24,5 ₄	20,5 ₄	30,4 ₆	14,7 ₃	20,7 ₈
n-C ₁₀ H ₂₁	16,6 ₇	20,0 ₈	22,6 ₅	25,2 ₄	27,1 ₀	36,8 ₁	20,0 ₈	23,2 ₅
n-C ₁₂ H ₂₅	22,6 ₄	23,8 ₈	24,5 ₄	25,9 ₈	27,1 ₀	39,7 ₉	23,2 ₅	25,2 ₅
n-C ₁₄ H ₂₉	23,6 ₃	25,2 ₄	27,2 ₆	27,7 ₈	31,4 ₂	42,0 ₆	27,6 ₀	29,4 ₃
n-C ₁₆ H ₃₃	40,1 ₆	40,1 ₆	40,1 ₆	40,1 ₆	42,0 ₆	42,4 ₇	40,1 ₆	45,5 ₄

Mittelwert aus je zwei bis fünf Ordnungen

b: $\{Mn_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}^{2+}$

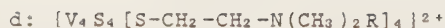
R	d-Werte ($\cdot 10^2$ pm)							
	CH ₃ OH	Intercalat						CH ₃ CN
		1-He- xanol	1-Oc- tanol	1-De- canol	1-Dode- canol	DMSO	Tolu- ol	
-CH ₃	13,8 ₀	13,8 ₁	13,8 ₂	14,4 ₉	14,6 ₅	14,0 ₂	14,2 ₅	20,5 ₄
n-C ₈ H ₁₇	13,9 ₄	14,0 ₂	14,4 ₉	14,9 ₈	15,7 ₂	14,7 ₃	14,2 ₅	21,0 ₂
n-C ₁₀ H ₂₁	14,2 ₄	14,2 ₅	14,4 ₈	15,2 ₃	15,7 ₆	16,2 ₄	15,7 ₈	25,2 ₄
n-C ₁₂ H ₂₅	14,3 ₀	14,3 ₀	14,7 ₃	15,2 ₄	15,7 ₇	17,3 ₂	16,2 ₄	28,5 ₀
n-C ₁₄ H ₂₉	16,0 ₆	16,2 ₄	16,2 ₄	16,2 ₄	17,0 ₀	30,4 ₆	28,5 ₀	33,9 ₈
n-C ₁₆ H ₃₃	36,8 ₀	46,5 ₀	49,0 ₈	51,9 ₇	51,9 ₈	44,2 ₀	44,2 ₀	40,1 ₆

Mittelwert aus je zwei bis fünf Ordnungen

c: $\{Co_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}^{2+}$

R	d-Werte ($\cdot 10^2$ pm)							
	Intercalat							
	CH ₃ OH	1-He- xanol	1-Oc- tanol	1-De- canol	1-Dode- canol	DMSO	Tolu- ol	CH ₃ CN
-CH ₃	14,0 ₂	14,2 ₅	14,4 ₉	14,7 ₃	14,7 ₃	14,2 ₅	13,8 ₀	20,5 ₄
n-C ₈ H ₁₇	14,0 ₄	14,2 ₅	14,4 ₉	14,9 ₈	15,5 ₀	15,2 ₃	13,8 ₀	20,5 ₄
n-C ₁₀ H ₂₁	14,2 ₅	14,2 ₅	14,7 ₃	15,2 ₃	15,5 ₀	15,2 ₃	15,7 ₈	27,1 ₀
n-C ₁₂ H ₂₅	14,3 ₀	14,3 ₀	14,7 ₃	15,2 ₄	15,7 ₆	15,5 ₀	16,3 ₈	31,3 ₃
n-C ₁₄ H ₂₉	16,0 ₆	16,2 ₄	16,2 ₄	16,2 ₄	17,0 ₀	29,4 ₆	18,0 ₂	35,3 ₄
n-C ₁₆ H ₃₃	36,8 ₁	46,5 ₀	49,0 ₆	51,9 ₇	51,9 ₇	44,2 ₀	23,2 ₄	42,0 ₆

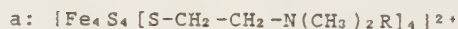
Mittelwert aus je zwei bis vier Ordnungen



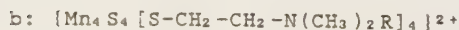
R	d-Werte ($\cdot 10^2$ pm)							
	Intercalat							CH ₃ CN
	CH ₃ OH	1-He- xanol	1-Oc- tanol	1-De- canol	1-Dode- canol	DMSO	Tolu- ol	
-CH ₃	13,8 ₀	14,0 ₂	14,2 ₅	14,7 ₃	15,5 ₀	13,6 ₈	14,0 ₅	20,0 ₈
n-C ₈ H ₁₇	14,0 ₅	14,2 ₅	14,4 ₈	14,9 ₈	15,8 ₄	15,2 ₃	14,0 ₅	20,0 ₈
n-C ₁₀ H ₂₁	14,2 ₅	14,2 ₃	14,7 ₂	14,9 ₈	15,8 ₄	15,2 ₄	15,7 ₈	27,1 ₀
n-C ₁₂ H ₂₅	14,3 ₀	14,7 ₂	14,7 ₃	15,5 ₀	16,0 ₆	15,2 ₄	16,3 ₆	30,4 ₆
n-C ₁₄ H ₂₉	16,0 ₆	16,3 ₆	16,6 ₇	16,8 ₀	17,0 ₀	30,4 ₆	29,4 ₆	32,7 ₂
n-C ₁₆ H ₃₃	31,5 ₄	46,4 ₉	49,0 ₉	51,9 ₇	51,9 ₈	46,4 ₉	35,3 ₄	46,4 ₉

Mittelwerte aus zwei bis fünf Ordnungen

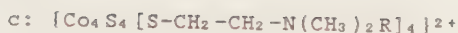
Tabelle 41: $[M_4 S_4 [S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 R]_4]$ {Montmorillonit-Intercalationskomplexe}



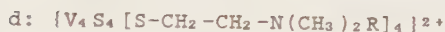
δd -Werte ($\cdot 10^2$ pm)								
$\delta d = d_{\text{montmorillonit-Intercalationskomplex}} - d_{\text{montmorillonit-cluster trocken}}$								
R	CH ₃ OH	Intercalat				DMSO	Tolu- ol	CH ₃ CN
		1-He- xanol	1-Oc- tanol	1-De- canol	1-Dode- canol			
-CH ₃	0	0,2	0,7	1,2	1,4	13,0	0,2	6,3
n-C ₈ H ₁₇	0	0,7	0,7	10,5	10,5	16,4	0,7	6,7
n-C ₁₀ H ₂₁	0,3	3,7	6,2	8,8	10,6	20,4	3,7	6,8
n-C ₁₂ H ₂₅	1,2	2,4	3,1	4,5	5,6	18,3	1,8	3,8
n-C ₁₄ H ₂₉	0	1,6	3,6	4,2	7,8	18,4	3,9	5,8
n-C ₁₆ H ₃₃	0,4	0,4	0,4	0,4	2,3	2,7	0,4	5,7



δd -Werte ($\cdot 10^2$ pm)								
$\delta d = d_{\text{Montmorillonit-Intercalationskomplex}} - d_{\text{Montmorillonit-cluster trocken}}$								
R	CH ₃ OH	Intercalat				DMSO	Tolu- ol	CH ₃ CN
		1-He- xanol	1-Oc- tanol	1-De- canol	1-Dode- canol			
-CH ₃	0,2	0,2	0,2	0,9	1,1	0,4	0,7	6,9
n-C ₈ H ₁₇	0,1	0,2	0,7	1,2	1,9	0,9	0,5	8,2
n-C ₁₀ H ₂₁	0,1	0,1	0,3	1,1	1,6	2,1	1,6	11,1
n-C ₁₂ H ₂₅	0,1	0,1	0,6	1,1	1,6	3,2	2,1	14,3
n-C ₁₄ H ₂₉	0,6	0,7	0,7	0,7	1,5	15,0	13,0	18,5
n-C ₁₆ H ₃₃	6,4	16,0	18,6	21,5	21,5	13,7	13,7	9,7



δd -Werte ($\cdot 10^2$ pm)								
$\delta d = d_{\text{montmorillonit-Intercalationskomplex}} - d_{\text{montmorillonit-cluster trocken}}$								
R	CH ₃ OH	Intercalat				DMSO	Tolu- ol	CH ₃ CN
		1-He- xanol	1-Oc- tanol	1-De- canol	1-Dode- canol			
-CH ₃	0,4	0,7	0,9	1,1	1,1	0,7	0,2	6,9
n-C ₈ H ₁₇	0,3	0,5	0,7	1,2	1,7	1,4	0	6,7
n-C ₁₀ H ₂₁	0,2	0,2	0,7	1,2	1,5	1,2	1,8	13,1
n-C ₁₂ H ₂₅	0	0	0,4	0,9	1,5	1,2	2,1	17,0
n-C ₁₄ H ₂₉	0,3	0,5	0,5	0,5	1,2	13,7	2,3	19,6
n-C ₁₆ H ₃₃	13,6	23,2	25,8	28,7	28,7	21,0	0	18,8



δd -Werte ($\cdot 10^2$ pm)									
$\delta d = d_{\text{Montmorillonit-Intercalationskomplex}} - d_{\text{Montmorillonit-cluster trocken}}$									
R	CH ₃ OH	Intercalat					DMSO	Tolu- ol	CH ₃ CN
		1-He- xanol	1-Oc- tanol	1-De- canol	1-Dode- canol				
-CH ₃	0,1	0,3	0,6	1,1	1,9	0	0,5	6,4	
n-C ₈ H ₁₇	0,3	0,5	0,7	1,2	2,0	1,4	0,3	6,3	
n-C ₁₀ H ₂₁	0,1	0,1	0,6	0,8	1,7	1,1	1,6	12,9	
n-C ₁₂ H ₂₅	0	0,4	0,4	1,0	1,8	0,9	2,1	16,2	
n-C ₁₄ H ₂₉	0,3	0,6	0,9	1,0	1,2	14,7	13,7	16,9	
n-C ₁₆ H ₃₃	6,3	21,3	23,9	26,7	26,7	21,3	9,9	21,3	

Wie aus Tabelle 40 und 41 hervorgeht, ist die Intercalation neutraler polarer Moleküle in die Cluster-Montmorillonite (X) mit $R \leq n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$ im Clusterkation im allgemeinen ziemlich eingeschränkt. Die Intercalation von n-Alkanolen erfolgt entweder gar nicht oder nur in sehr begrenztem Maße. Nur das kleine Acetonitril führte bei allen Cluster-Montmorilloniten zu einer größeren Schichtaufweitung, wobei die Montmorillonite mit Fe-Clustern eine geringere Schichtaufweitung zeigten als diejenigen mit Mn-, Co- und V-Clustern. Bei DMSO ist es dagegen gerade umgekehrt; eine Ausnahme hierzu bildet nur der Cluster-Montmorillonit mit Mangan und $R = n\text{-Tetradecyl-}$. Toluol führte nur bei den Mn- und V-Montmorillonit-Clustern mit $R = n\text{-Tetradecyl-}$ zu einer starken Schichtaufweitung.

Alle verwendeten neutralen polaren Moleküle führten beim $\{Fe_4 S_4 [S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 C_{16}H_{33}]_4\}$ Montmorillonit nur zu einer re-

lativ geringen Schichtaufweitung, während bei den korrespondierenden Mn-, Co- und V-Montmorilloniten wesentlich größere Schichtaufweitungen beobachtet wurden.

Im allgemeinen ist das Intercalationsverhalten der Kobalt- und Vanadinmontmorillonite (X) sehr ähnlich; die Tetra(mercapto-sulfido-metall)Montmorillonite mit Mangan und vor allem mit Eisen unterscheiden sich von den vorher genannten Montmorilloniten dagegen teils beträchtlich. Außerdem bestehen große Unterschiede zwischen den Montmorilloniten mit Eisen- und Mangan-Clustern. Die Eisen-Cluster liegen offensichtlich im Schichtzwischenraum des Montmorillonits anders vor als die korrespondierenden Mangan-, Kobalt- und Vanadin-Cluster (dieselben Unterschiede wurden auch bei der Intercalation von H_2O gefunden).

4.5 Redoxverhalten der Tetra(mercapto-sulfido-metall)Montmorillonite

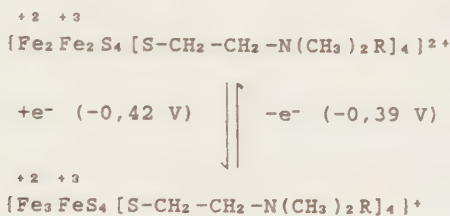
Die wichtigste biophysikalische Besonderheit der Eisen-Schwefel-Proteine scheint ihre Elektronenübertragung zu sein. Ferredoxinähnliche Systeme müssen daher auch reversibel oxidiert und reduziert werden können. Die Reversibilität von Elektronenübertragungsprozessen kann durch cyclovoltammetrische Studien überprüft werden.

Die in Kapitel 2 diskutierten $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ (Montmorillonite) (IX) konnten unter den gewählten Bedingungen (dieselben Bedingungen wie bei den Clustern) nicht reversibel oxidiert und reduziert werden. Das ist verständlich, denn die Metallionen liegen in diesen Komplexen alle als M^{2+} -Ionen vor. Diese Oxidationsstufe ist vor allem bei Nickel-, Kupfer-, Zink-, Cadmium-, Quecksilber- und Bleiionen sehr stabil. Selbst die Komplexe (IX) mit Kobalt-, Mangan- oder Eisen(II)ionen werden durch Luftsauerstoff nur sehr langsam oxidiert (erst nach einigen Tagen an Farbänderungen erkennbar).

4.5.1 Cyclovoltammetrie

Bei der Cyclovoltammetrie wird dem zu untersuchenden System eine Dreiecksspannung aufgeprägt, deren Frequenz und Amplitude variiert werden können. Die Verwendung eines Spannungsdreiecks bewirkt, daß die beim Spannungsanstieg ablaufenden Elektrodenvorgänge während des darauf folgenden Spannungsabfalls umgekehrt werden. Die $\{\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_4\}^{2+}$ -Cluster mit $\text{R} = \text{Methyl- und n-Octyl-}$ lösen sich in 0,5 M wäßriger $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ -Pufferlösung ($\text{pH} = 7$) in der Konzentration 10^{-3} mol/l und sind darin 1-2 h beständig. Die Lösungen wurden jeweils kurz vor der Messung frisch hergestellt.

Die Cyclovoltammogramme dieser beiden Clusterlösungen sind identisch. Es wird jeweils nur ein Elektronenübergang beobachtet, d.h. nur ein Fe^{3+} -Ion im Cluster wird zu Fe^{2+} reduziert ($\rightarrow$: -0,42 V, $\leftarrow$: -0,39 V gegen SCE = Saturated Calomel Electrode).



Laut Hall (1977) weist Clostridium Ferredoxin für denselben Elektronenübergang ein Potential von -420 mV (gegen SCE) auf. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem für den Eisencluster gefundenen überein.

Hall (1977):

Clostridium Ferredoxin (pH = 7, gemessen gegen SCE)

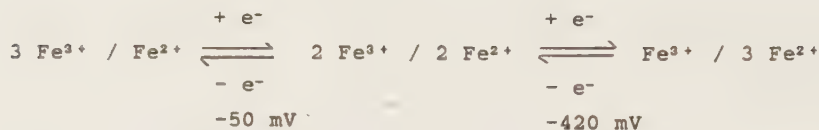


Tabelle 42: Redoxpotentiale [V] von

$[\text{M}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_4]^{2+}$ (VI) und
 $[\text{M}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_4]^{2+}$ Montmorillonit (X)
 gemessen an Pt-Elektroden gegen SCE (Saturated
 Calomel Electrode) in wäßriger 0,5 M $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$
 (pH = 7) (Meßbereich 0 bis maximal -1,5 V)

R	M	$2 \text{ M}^{3+} / 2 \text{ M}^{2+} \rightleftharpoons \text{M}^{3+} / 3 \text{ M}^{2+} \rightleftharpoons 4 \text{ M}^{2+}$	$2 \text{ M}^{3+} / 2 \text{ M}^{2+} \rightleftharpoons \text{M}^{3+} / 3 \text{ M}^{2+} \rightleftharpoons 4 \text{ M}^{2+}$
-CH ₃	Fe X*	→ -0,43 V ← -0,37 V	→ -0,84 V ← -0,79 V
"	Fe VI**	→ -0,42 V ← -0,39 V	
n-C ₈ H ₁₇	Fe X*	→ -0,43 V ← -0,36 V	→ -0,86 V ← -0,83 V
"	Fe VI**	→ -0,42 V ← -0,39 V	
n-C ₁₄ H ₂₉	Fe X*	→ -0,44 V ← -0,37 V	→ -0,88 V ← -0,87 V
n-C ₁₆ H ₃₃	Fe X*	→ -0,43 V ← -0,37 V	→ -0,86 V ← -0,81 V

Fortsetzung von Tabelle 42:

R	M		$2 M^{3+} / 2 M^{2+} \xrightleftharpoons[+e^-]{+e^-} M^{3+} / 3 M^{2+} \xrightleftharpoons[+e^-]{+e^-} 4 M^{2+}$	
-CH ₃	Mn	VI**	→ -0,60 V ← -0,62 V	
"	Mn	X*	→ -0,79 V ← -0,86 V	
n-C ₁₀ H ₂₁	Mn	X*	→ -0,81 V ← -0,85 V	
n-C ₁₂ H ₂₅	Mn	X*	→ -0,81 V ← -0,85 V	
n-C ₁₆ H ₃₃	Mn	X*	→ -0,81 V ← -0,85 V	
-CH ₃	Co	VI**	→ -0,39 V ← -0,34 V	→ -0,64 V ← -0,64 V
"	Co	X*	→ -0,45 V ← -0,40 V	→ -0,89 V ← -0,85 V
n-C ₁₀ H ₂₁	Co	X*	→ -0,44 V ← -0,40 V	→ -0,83 V ← -0,85 V
n-C ₁₆ H ₃₃	Co	X*	→ -0,43 V ← -0,39 V	→ -0,84 V ← -0,83 V
-CH ₃	V	VI**	→ -0,40 V ← -0,30 V	→ -0,64 V ← -0,60 V
"	V	X*	→ -0,45 V ← -0,38 V	→ -0,89 V ← -0,82 V
n-C ₁₀ H ₂₁	V	X*	→ -0,44 V ← -0,40 V	→ -0,87 V ← -0,83 V
n-C ₁₆ H ₃₃	V	X*	→ -0,44 V ← -0,37 V	→ -0,87 V ← -0,83 V

*Preßling

**10⁻³ mol/l (VI) in 0,5 M KH₂PO₄/K₂HPO₄

Tabelle 43: Redoxpotentiale [V] von
 $[M_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4]^{2+}$ (VI) und
 $[M_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4]^{2+}$ Montmorillonit (X)
 gemessen an Pt-Elektroden gegen SCE in wäßriger
 0,5 M KH_2PO_4/K_2HPO_4 (pH = 7) (Meßbereich maximal
 +0,5 - -1,5 V) (1) bzw. DMSO/ $LiClO_4$ (c = 1,0 mol/l)
 (Meßbereich maximal +1,0 - -2,9 V) (2)

R	M	Lsm.	$3M^{3+}/M^{2+} \xrightleftharpoons[+e^-]{-e^-} 2M^{3+}/2M^{2+} \xrightleftharpoons[+e^-]{-e^-} M^{3+}/3M^{2+} \xrightleftharpoons[+e^-]{-e^-} 4M^{2+}$
n-C ₁₆ H ₃₃	Fe	2	X* $\rightarrow -1,2$ V $\rightarrow -1,6$ V $\leftarrow -1,1$ V $\leftarrow -1,4$ V
"	Fe	1	X* $\rightarrow -0,44$ V $\rightarrow -0,78$ V $\leftarrow +0,1$ V $\leftarrow -0,36$ V $\leftarrow -0,86$ V
n-C ₉ H ₁₇	Fe	2	VI** $\rightarrow -0,64$ V $\leftarrow -0,75$ V
-CH ₃	Mn	1	X* $\rightarrow -0,86$ V $\leftarrow +0,08$ V $\leftarrow -0,87$ V
"	Mn	2	VI** $\rightarrow -0,75$ V $\rightarrow -1,08$ V $\leftarrow +0,1$ V $\leftarrow -0,67$ V $\leftarrow -1,10$ V
n-C ₁₆ H ₃₃	Mn	1	X* $\rightarrow -0,81$ V $\leftarrow +0,1$ V $\leftarrow -0,85$ V
"	Mn	2	X* $\rightarrow -1,02$ V $\leftarrow +0,25$ V $\leftarrow -1,04$ V
-CH ₃	Co	1	VI** $\rightarrow +0,55$ V $\rightarrow -0,44$ V $\rightarrow -0,63$ V $\leftarrow +0,04$ V $\leftarrow -0,35$ V $\leftarrow -0,83$ V
"	V	2	VI** $\rightarrow -0,6$ V $\rightarrow -0,94$ V $\leftarrow +0,64$ V $\leftarrow -0,3$ V $\leftarrow -1,08$ V
n-C ₁₄ H ₂₉	V	2	X* $\rightarrow -0,70$ V $\rightarrow -1,24$ V $\rightarrow -1,8$ V $\leftarrow +0,58$ V $\leftarrow -0,50$ V $\leftarrow -1,8$ V

* Preßling

** 10^{-3} mol/l (VI) in 1 bzw. 10^{-2} mol/l (VI) in 2

Tabelle 44: Redoxpotentiale natürlicher 4-Fe-4S-Proteine (Hill, 1977)

Protein isoliert aus	$2M^{3+} / 2M^{2+} \xrightleftharpoons[+e^-]{-e^-} M^{3+} / 3M^{2+}$ E (25°C)**	pH*
Bacillus stearothermophilus	-280 mV	8,0
Desulfovibrio desulfuricans	-330 mV	7,2
Bacillus polymyxa I	-380 mV	7,2
Bacillus polymyxa II	-429 mV	7,2

* wäßrige Pufferlösung, Proteinkonzentration 25 - 100 mmol/l

** E gemessen gegen SCE

Tabelle 45: Redoxpotentiale synthetischer $[Fe_4S_4(SR)_4]^{2-}$ -Cluster (Hill, 1977)

R	Lsm.	$2 M^{3+} / 2 M^{2+} \xrightleftharpoons[+e^-]{-e^-} M^{3+} / 3 M^{2+}$ E [V]
-CH ₂ -CH ₂ -OH	DMSO	-1,17
"	H ₂ O	-0,75
-(RS)-Cys(Ac)NHMe)	DMSO	-0,98
"	H ₂ O	-0,73
-p-C ₆ H ₅ R* R = n-C ₄ H ₉	H ₂ O	→ -0,63 ← -0,58
" n-C ₈ H ₁₇ "	"	→ -0,63 ← -0,58
" n-C ₁₂ H ₂₅ "	"	→ -0,63 ← -0,58

Leitsalz 0,1 M Et₄NBF₄, 50 mmol TrisCl, pH = 8,4 (25°C)

* Tanaka et al. (1986), wäßrige Micellenlösung bei pH = 7

Der Vergleich der Redoxpotentiale der

$[Fe_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4]^{2+}$ -Cluster-Lösungen (Tab. 42) mit jenen der in Tabelle 45 aufgeführten $[Fe_4S_4(SR)_4]^{2-}$ -Cluster-Lösungen zeigt, daß diese anionischen Cluster erst bei deutlich negativerem Potential reduziert werden als die in dieser Arbeit hergestellten Clusterkationen, denn ein Clusterkation nimmt leicht-

ter ein Elektron auf als ein Clusteranion.

Die Verschiebung der Potentiale in den kathodischeren Bereich beim Übergang von Wasser zu DMSO als Lösungsmittel wird in allen Fällen beobachtet. Das Redoxpotential wird von der Länge der Fe-Thiolato-S-Bindungen beeinflusst.

Sowohl die in dieser Arbeit hergestellten

$\{Fe_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}^{2+}$ Cluster (vgl. Tab. 43) als auch die in der Literatur beschriebenen (Tab. 45) $[Fe_4S_4(SR)_4]^{2-}$ Cluster zeigen im Bereich von 0 - -1,7 V (Lit.) bzw. 0 - -2,9 V nur einen Elektronenübergang, der der Reduktion eines der beiden Fe^{3+} -Ionen im Cluster zu Fe^{2+} entspricht.

Bei den $\{Fe_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}^{2+}$ Clustern im Schichtzwischenraum von Montmorillonit (Tab. 42 u. 43) wurden dagegen zwei Elektronenübergänge beobachtet. Der erste Peak trat beim selben Potential auf wie beim korrespondierenden

$\{Fe_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}^{2+}$ Cluster in Lösung. Allerdings war der Stromfluß bedeutend geringer. Dieser Befund könnte durch die wesentlich niedrigere Clusterkonzentration im Montmorillonit, verglichen mit der Lösung, erklärt werden. Eine andere Erklärung wäre, daß an der Montmorillonitoberfläche die Cluster zu $\{Fe_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}^{3+}$ oxidiert wurden und der erste Peak (bei etwa -0,4 V) der Reduktion zum

$\{Fe_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}^{2+}$ Cluster entspricht. Dagegen spricht allerdings, daß in Clostrium Ferredoxin die Reduktion von $Fe_3^{3+}Fe^{2+}$ zu $Fe_2^{3+}Fe_2^{2+}$ schon bei -0,05 V stattfindet (Hall, 1977). Da die Eisencluster in Montmorillonit beim selben Potential ein Elektron aufnehmen wie die Eisencluster in Lösung, könnte es sich hier um die Reduktion von an der Montmorillonitoberfläche befindlichen Clustern oder von in Lösung gegangenen Clustern handeln. Der zweite Peak bei -0,86 V könnte dann von der Reduktion der Eisencluster im Schichtzwischenraum des Montmorillonits herrühren.

Da die Cyclovoltammogramme mit einer Geschwindigkeit von 100 mV/sec aufgenommen wurden, könnte es durchaus sein, daß nur die an der Oberfläche befindlichen Cluster reduziert wurden und der Stromfluß daher so gering ist. Ob dies zutrifft, oder ob auch die Cluster innerhalb des Schichtzwischenraumes reduziert werden können, wurde durch galvanostatische Messungen überprüft (Ab-

schnitt 4.5.2).

Sowohl die freien Eisencluster in Lösung als auch im Schichtzwischenraum von Montmorillonit können oxidiert werden. Die Oxidation war allerdings in allen Fällen irreversibel.

Die $\{Mn_4 S_4 [S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 R]_4\}^{2+}$ Cluster nehmen sowohl in Lösung als auch im Schichtzwischenraum von Montmorillonit nur je ein Elektron auf. Diese Elektronenaufnahme erfolgt durch die Cluster in Montmorillonit allerdings erst bei deutlich kathodischerem Potential. Nach der Reduktion sind diese Clusterkationen vermutlich nur noch einfach positiv geladen. Zum Ladungsausgleich müssen Kationen aus der Pufferlösung (K^+ - oder H_3O^+ -Ionen) in den Schichtzwischenraum eingebaut werden. Die Konformation dieser Cluster und damit die Mn-Thiolato-S-Bindungslänge ist im Montmorillonit sicher anders als in Lösung. Die Oxidation dieser Cluster ist irreversibel.

Sowohl die $\{M_4 S_4 [S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 R]_4\}^{2+}$ Cluster in Lösung als auch in Montmorillonit mit $M =$ Kobalt und Vanadin weisen zwei Elektronenübergänge auf. Die Potentiale der Cluster in Montmorillonit sind wiederum deutlich in den kathodischeren Bereich verschoben. Zweifache Reduktion dieser Cluster bedeutet, daß die Cluster neutral vorliegen könnten, es sei denn, sie wiesen vor der Reduktion eine dreifach oder vierfach positive Überschußladung auf. Zum Ladungsausgleich müssen Kationen wie z. B. H^+ -Ionen aus der Pufferlösung zwischen die Montmorillonitschichten wandern. Die Struktur der Cluster im Schichtzwischenraum könnte sich von der Struktur der Cluster in Lösung unterscheiden. Die Bindungslänge der Thiolato-Schwefel-Metall-Bindung beeinflusst das Redoxpotential. Da diese Bindungslänge von der Clusterstruktur abhängt, könnte das auch eine Ursache für die unterschiedlichen Redoxpotentiale der freien Cluster und der in Montmorillonit befindlichen sein. Falls diese Cluster ursprünglich dreifach oder vierfach positiv geladen waren, d.h. drei bzw. vier M^{3+} -Ionen enthielten, ginge die Reduktion nur bis zur einfach bzw. zweifach positiv geladenen Form. Bei den Cluster-Kationen mit $M = Mn$ und Co und $R \leq n$ -Tetradecyl- weisen die Kationeneintauchisothermen (Vergleiche Abschnitt D 1.4) auf vierfach positiv ge-

ladene Cluster-Kationen hin.

Der Versuch, Fe^{3+} -Ionen im Schichtzwischenraum von Eisenmontmorillonit zu reduzieren, gelang nicht. Das Cyclovoltammogramm (aufgenommen unter denselben Bedingungen wie bei den Tetra(mercapto-sulfido-metall)Montmorilloniten) weist keinen Peak auf, d.h. es fand keine Elektronenaufnahme statt.

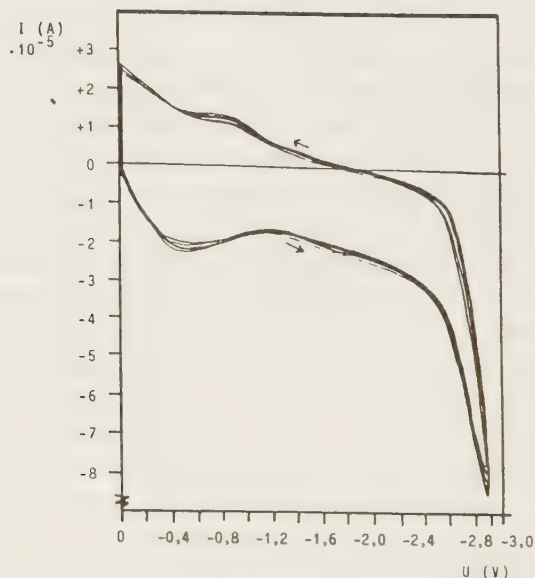


Abb. 59: Cyclovoltammogramm von

$\{\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_8\text{H}_{17}]_4\}^{2+}(\text{Br}^-)_2$ in $\text{DMSO}/\text{LiClO}_4$
($c = 1,0 \text{ mol/l}$), Referenzelektrode: SCE

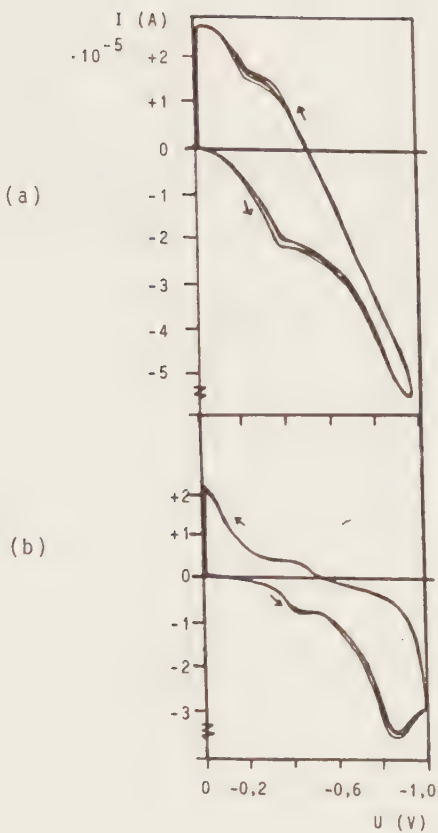


Abb. 60: Cyclovoltammogramme von

a: $\{\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_8\text{H}_{17}]_4\}^{2+}(\text{Br}^-)_2$

b: $\{\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_8\text{H}_{17}]_4\}\{\text{Montmorillonit}\}$
 in 0,5 M wässriger $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ -Lösung, Referenz-
 elektrode: SCE

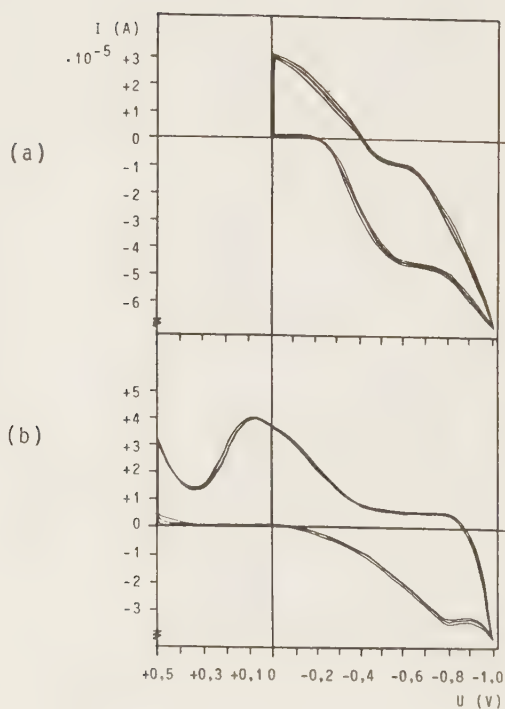


Abb. 61: Cyclovoltammogramme von

a: $\{ \text{Mn}_4 \text{S}_4 [\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3]_4 \}^{2+} (\text{Br}^-)_2$

b: $\{ \text{Mn}_4 \text{S}_4 [\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{C}_6\text{H}_5]_4 \} \{ \text{Montmorillonit} \}$

in 0,5 M wässriger $\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{K}_2\text{HPO}_4$ -Lösung, Referenzelektrode: SCE

4.5.2 Galvanostatik

Galvanostatische Messungen geben Aufschluß über die Vollständigkeit von Elektronenübertragungsreaktionen. Voraussetzung ist, daß Leckströme und Nebenreaktionen vernachlässigbar klein sind.

In dieser Arbeit wurden galvanostatische Messungen durchgeführt um zu überprüfen, ob die cyclovoltammetrisch gefundenen Elektronenübergänge quantitativen Reduktionen der Clusterkationen in Montmorillonit entsprechen, oder ob nur die an der Montmorillonitoberfläche befindlichen Clusterkationen reduziert werden können.

Um die Potentiale direkt vergleichen zu können, wurde als Elektrolytlösung wiederum wäßrige 0,5 M $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ -Lösung verwendet. Die Tetra(mercapto-sulfido-metall)Montmorillonite wurden zu Scheiben gepreßt und eine genau eingewogene Menge (5 - 12 mg) in ein zu einer Tasche gefaltetes Platindrahtnetz gegeben und eingepreßt. Dieses Platindrahtnetz mit dem zu untersuchenden Montmorillonitcluster wurde als Arbeitselektrode geschaltet.

Da diese Montmorillonitcluster (X) in der Pufferlösung etwas quellen, d.h. Wasser intercaliert wird, ändert sich das Potential aufgrund der Quellung laufend, wenn man die trockenen Proben nimmt. Um vernünftige Messungen durchführen zu können, müssen die Proben über Nacht in der Pufferlösung gequollen werden, die später auch zur galvanostatischen Reduktion verwendet wird. Sowohl die Schichtabstände als auch das Aussehen dieser Montmorillonit-Cluster lassen darauf schließen, daß die Cluster nicht oder nur in geringem Maße durch die wäßrige Pufferlösung zersetzt wurden. Fein pulverisiert zersetzen sich diese Cluster im Montmorillonit dagegen beim Schütteln in Wasser innerhalb weniger Stunden (vgl. Abschn. 4.4.2, Tab. 39). In Pufferlösung bei $\text{pH} = 7$ sind die Tetra(mercapto-sulfido-metall)Montmorillonite wesentlich beständiger als in H_2O .

Tabelle 46: $\{M_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}^{2+}$ Montmorillonit
(Potentiale gemessen gegen SCE)

M	R	Einwaage [mg] = μmol		Poten- tial [V]	*t [sec]	** $\mu\text{mol e}^-$	*d $\cdot 10^2$ [pm]	**d $\cdot 10^2$ [pm]
Fe	-CH ₃	6,5	2,1 ₆	-0,43	7260	2,26	14,5 ₈	14,0 ₇
Fe	"	7,8	2,5 ₉	-0,43	8940	2,78	14,6 ₁	14,1 ₂
Fe	n-C ₁₀ H ₂₁	6,1	1,7 ₄	-0,86	5640	1,75	16,9 ₃	16,5 ₃
Fe	"	5,7	1,6 ₂	-0,86	5340	1,66	16,9 ₃	16,5 ₃
Fe	n-C ₁₆ H ₃₃	6,1	1,6 ₀	-0,43	5400	1,68	39,7 ₉	37,4 ₃
Fe	"	13,0	3,3 ₈	-0,43	11280	3,50	39,7 ₈	37,3 ₈
Mn	-CH ₃	4,9	1,6 ₃	-0,86	5760	1,79	14,2 ₆	13,6 ₈
Mn	"	5,0	1,6 ₆	-0,86	5760	1,79	14,2 ₆	13,7 ₂
Mn	n-C ₁₆ H ₃₃	5,1	1,3 ₃	-0,86	4320	1,34	31,1 ₀	30,2 ₆
Mn	"	7,7	2,0 ₀	-0,86	6120	1,90	31,1 ₀	30,2 ₆
Co	-CH ₃	9,2	2,6 ₁	-0,45	8280	2,57	13,8 ₂	13,6 ₄
Co	"	7,8	2,2 ₁	-0,67	8340	2,59	13,8 ₂	13,6 ₃
				-0,45	6780	2,11		
				-0,67	6900	2,14		
Co	n-C ₁₆ H ₃₃	5,8	1,5 ₀	-0,45	5220	1,62	23,7 ₅	19,0 ₈
Co	"	6,9	1,7 ₉	-0,64	5280	1,64	23,7 ₄	19,1 ₀
				-0,45	6180	1,92		
				-0,64	6300	1,95		
V	-CH ₃	7,7	2,5 ₈	-0,44	8400	2,61	14,0 ₇	13,1 ₉
V	-CH ₃	7,2	2,4 ₁	-0,71	8640	2,68	14,0 ₈	13,2 ₁
				-0,44	8040	2,49		
				-0,68	7800	2,42		
V	n-C ₁₆ H ₃₃	5,7	1,4 ₉	-0,44	5160	1,60	25,9 ₈	19,6 ₃
V	"	11,8	3,0 ₈	-0,69	4800	1,49	25,9 ₈	19,6 ₄
				-0,44	9600	2,98		
				-0,69	10020	3,11		

*t = Reduktionsdauer, ** $\mu\text{mol e}^-$ = μmol während der Reduktion
übertragene Elektronen

* Schichtabstand nach 16 h in 0,5 M $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$

** Schichtabstand nach galvanostatischer Reduktion im feuchten
Zustand

Die Ergebnisse in Tabelle 46 zeigen, daß die Cluster im
Schichtzwischenraum des Montmorillonits tatsächlich quantitativ
reduziert wurden, nicht nur die an der Oberfläche befindlichen.
Für die nicht ganz exakte Übereinstimmung der übertragenen μmol

Elektronen mit der eingesetzten Molmenge Cluster gibt es verschiedene Gründe:

- Fehler bei der Einwaage der Montmorillonitcluster für die Reduktion. Da nur kleine Mengen in absehbarer Zeit reduziert werden können, spielt der Wägefehler eine erhebliche Rolle.
- Bei der Berechnung der Molmasse der Cluster wurde von der idealisierten Formel für Montmorillonit ausgegangen.
- Der Clustermontmorillonit ist vermutlich nach dem Pressen und Einwiegen nicht mehr absolut trocken, sondern enthält zumindest Spuren von Wasser; dieses Wasser wurde bei der Berechnung der Molmassen nicht berücksichtigt.
- Die Reduktionszeit konnte nicht auf Sekunden genau bestimmt werden.
- Das Auftreten von Leckströmen und Nebenreaktionen während der Reduktion konnte nicht völlig ausgeschlossen werden.

Die galvanostatische Reduktion der Tetra(mercapto-sulfido-eisen)Cluster in Montmorillonit zeigt, daß nur bei $-0,43$ V Elektronenaufnahme stattfindet. Für den zweiten Elektronenübergang konnte keine entsprechende Reduktion beobachtet werden. Der zweite Peak im Cyclovoltammogramm bei $-0,83$ V scheint daher von Oberflächeneffekten oder einer anderen Störung herzurühren. Bei den Tetra(mercapto-sulfido-mangan)Clustern in Montmorillonit erfolgt die galvanostatische Reduktion beim selben Potential wie bei der Cyclovoltammetrie. In beiden Fällen wurde nur ein Reduktionsvorgang beobachtet.

Die Kobalt- und Vanadincluster nahmen sowohl bei der galvanostatischen Reduktion als auch bei der Cyclovoltammetrie je zwei Elektronen pro Cluster auf. Das erste Elektron wurde beim selben Potential aufgenommen wie bei der Cyclovoltammetrie, das zweite dagegen bei weniger kathodischem Potential.

Die Reduktion der Cluster in Montmorillonit führt zu einer mehr oder weniger starken Schichtkontraktion. Bei den Clustern mit Eisen bzw. Mangan war die Schichtkontraktion bei kurzen n-Alkylresten R im Cluster nur minimal, bei n-Hexadecylketten jedoch etwas stärker. Durch die galvanostatische Reduktion ändert sich die Struktur der Cluster. Das könnte auch eine Änderung der Anordnung der n-Alkylreste im Schichtzwischenraum zur Folge haben.

Die Cluster mit Kobalt bzw. Vanadin zeigten schon mit kurzen n-Alkylresten R eine mäßige Schichtkontraktion; mit n-Hexadecylresten R kam es bei der Reduktion zu einer beträchtlichen Schrumpfung des Schichtabstandes. Nach der Reduktion reichen die Clusterkationen nicht mehr aus, um die negative Schichtladung zu kompensieren. Es müssen also zusätzliche Ionen aus der Pufferlösung aufgenommen werden. Diese zusätzliche Aufnahme und die schwächere elektrostatische Wechselwirkung zwischen den durch die Reduktion in ihrer Ladung erniedrigten Clusterkationen und den negativ geladenen Montmorillonitschichten sollte eigentlich zu einer Schichtaufweitung führen. Die beobachtete Schichtkontraktion könnte darauf beruhen, daß ein Teil der Cluster aus dem Schichtzwischenraum des Montmorillonits herausgewandert ist und dafür H_3O^+ - oder K^+ -Ionen aus der Pufferlösung zum Ladungsausgleich hineingingen. Das sollte insbesondere dann der Fall sein, wenn die Clusterkationen in zweiter Stufe so weit reduziert werden, daß sie in Neutralkomplexe übergehen. In den Lösungen konnten nach der Reduktion allerdings keine Tetra(mercapto-sulfido-metall)Cluster nachgewiesen werden. Vermutlich liegt ihre Konzentration außerhalb der experimentellen Nachweisgrenze. N- und S-Analysen (vgl. Tab. 37) z. B. vom reduzierten $\{\text{Co}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]_4\}$ Montmorillonit zeigen, daß ein beträchtlicher Teil der Cluster aus dem Schichtzwischenraum herausgewandert sein muß, denn es wurde wesentlich weniger Stickstoff und Schwefel gefunden als vor der Reduktion. Bei den Eisen- und Mangancluster-Montmorilloniten war dagegen nach der Reduktion praktisch noch dieselbe Menge Stickstoff und Schwefel vorhanden, d.h. hier fand kein nachweisbarer Austritt von Clustern aus dem Schichtzwischenraum des Montmorillonits statt.

Die Mangan- und Eisencluster-Montmorillonite konnten galvanostatisch wieder rückoxidiert werden in wäßriger 0,5 M KH_2PO_4 / K_2HPO_4 -Lösung (Oxidation mit +30 μA). Diese Rückoxidation erfolgte beim selben Potential (innerhalb der experimentellen Fehlergrenze) wie die Reduktion und die abgegebene Zahl Elektronen entspricht etwa der der vorher aufgenommenen. Auch erneute Reduktion war möglich.

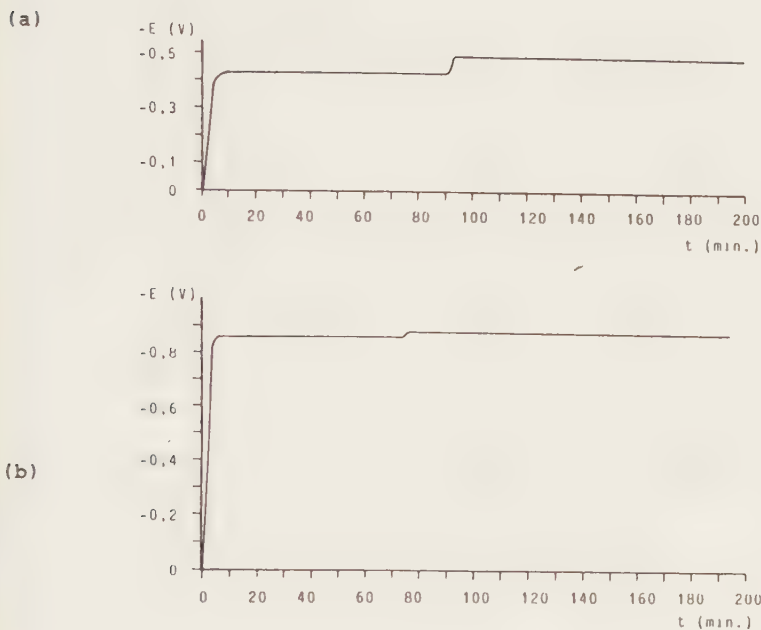


Abb. 62: Galvanostatische Reduktion in wäßriger 0,5 M KH_2PO_4 / K_2HPO_4 -Lösung (Referenzelektrode: SCE) von

a: $\{\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]_4\}$ (Montmorillonit) (6,1 mg); $i = 30 \mu\text{A}$

b: $\{\text{Mn}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]_4\}$ (Montmorillonit) (5,1 mg); $i = 30 \mu\text{A}$

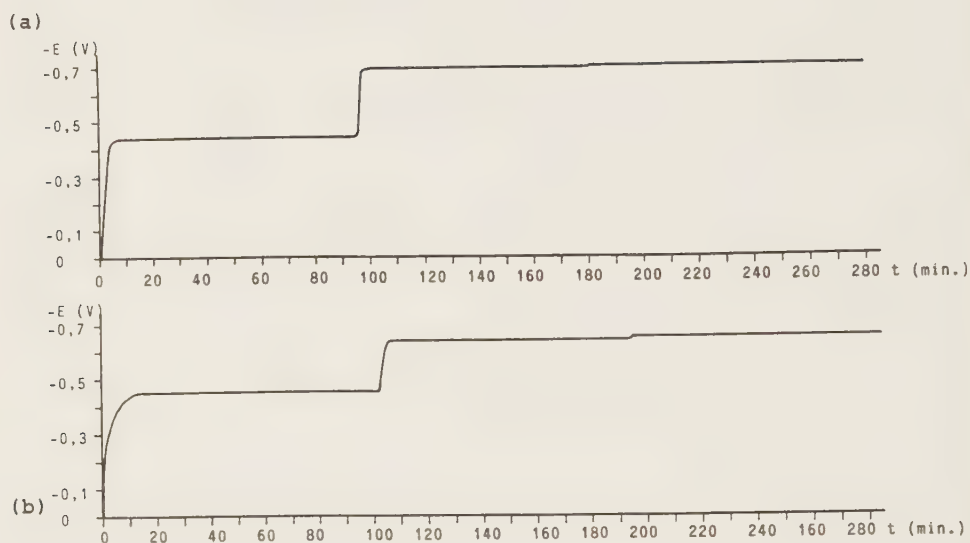


Abb. 63: Galvanostatische Reduktion in wäßriger 0,5 M KH_2PO_4 / K_2HPO_4 -Lösung (Referenzelektrode: SCE) von

a: $\{\text{V}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_{13}]_4\}$ {Montmorillonit}
(5,7 mg); $i = 30 \mu\text{A}$

b: $\{\text{Co}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_{13}]_4\}$ {Montmorillonit}
(5,1 mg); $i = 30 \mu\text{A}$

E. Materialien und Methoden

1. Materialien

1.1 Aus dem Handel bezogene Verbindungen

Substanz	Liefer- firma	Reinheitsgrad
n-Alkylbromide	Merck	zur Synthese
n-Hexanol	Fluka	purissimum
n-Octanol	Fluka	purissimum
n-Decanol	Fluka	purissimum
n-Dodecanol	Fluka	purissimum
n-Tetradecanol	Fluka	purissimum
n-Hexadecanol	Fluka	purissimum
n-Octadecanol	Fluka	purissimum
n-Eicosanol	Henkel	praktikum
n-Docosanol* CONDEA	Chemie	-
n-Alkylnitride	Fluka	purum
n-Alkylsäureamide	Fluka	purum
2-Dimethylamino- ethanthiol-hydro- chlorid	Fluka	> 95 % techn.
Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu-, Zn-, Cd-, Hg-, Pb(OAc) ₂	Fluka	purum p. a.
FeCl ₃	Merck	zur Synthese
Mangan(III)acetat	Fluka	praktikum
Vanadin(III)chlorid	Fluka	purum
Kobalt(III)acetyl- acetonat	Merck	> 98 %
Natriumhydrogen- sulfid Monohydrat	Fluka	techn. > 95 %
Natriummethylat	Fluka	praktikum ≈ 97 %
Hexamethoniumbromid	Fluka	praktikum ≈ 97 %
DMSO	Merck	pro analysi

* enthält 5 % andere Alkanole wie ungesättigte, länger-kettige und verzweigtkettige.

1.2 Verwendete Geräte:

Zur elektrolytischen Reduktion: Labornetzgerät NG 304
 Röntgenaufnahmen: Röntgendiffraktometer Philips Norelco
 oder Debye-Scherrer-Kameras
 Absorptionsspektren: UVIKON 810 Kontron Spektralphotometer
 Cyclovoltammetrie: Potentiostat: Wenking Modell LB 75H

Dreiecksspannungsgenerator: Bank Modell

VSG 72

XY-Schreiber: Rohde & Schwarz Modell

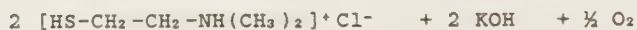
ZKS Z/.06

Galvanostatik: Präzisions-Strom/Spannungsgeber: Knick

Schreiber: BBC Goerz Metrawatt SE 120

2. Methoden

2.1 Oxidation von 2-Dimethylamino-ethanthiol-hydrochlorid zu Bis[2(dimethylamino)ethyl]disulfid (Gilman et al. (1945), Kastner (1985), Fakstorp (1956))



I MM = 141,67



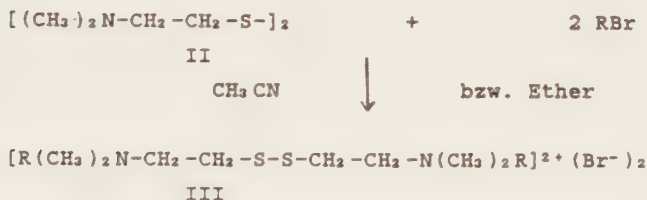
II MM = 208,38

50,0 g = 0,35 mol 2-Dimethylamino-ethanthiol-hydrochlorid wurden in 400 ml 4 N wäßriger KOH-Lösung gelöst und in eine 800 ml Frittenwaschflasche gefüllt. Vier Tage lang wurde ein mäßiger Sauerstoffstrom durch die Lösung geleitet. Das Produkt (II) ist nur wenig in Wasser löslich und spezifisch leichter als 4 N wäßrige KOH-Lösung. Daher schwimmt es als gelbes Öl auf der KOH-Lösung und kann mit Hilfe eines Scheidetrichters abgetrennt werden. Die Ausbeute erhöht sich, wenn man die noch leicht gelb gefärbte wäßrige Phase mit viel Na₂SO₄ (ca. 250 g) und 150 ml Ether versetzt und längere Zeit stehen läßt. Das gelbe Produkt geht großenteils in die Etherphase und läßt sich im Scheidetrichter von der wäßrigen Phase abtrennen und isolieren. Ausbeute: 85 - 95 % (es wurden 12 Ansätze durchgeführt) Eigenschaften: gelbes, übelriechendes Öl, spezifische Dichte 1,0 g/cm³, Siedepunkt 136 - 138 °C bei 18 - 20 hPa.



Abb. 64: Frittenwaschflasche zur Oxidation des Mercaptans (I) zum Disulfid (II) (Kastner, 1985)

2.2 Umsetzung von (II) mit n-Alkylbromiden zu Bis[2(alkyl-dimethylammoniumbromid)ethyl]disulfiden (III)



Je mol (II) wurden 2,01 - 2,02 mol Alkylbromid (R-Br = n-C₈H₁₇Br, n-C₁₀H₂₁Br, n-C₁₂H₂₅Br, n-C₁₄H₂₉Br) eingesetzt, bei länger-kettigen n-Alkylbromiden 2,00 mol (n-C₁₆H₃₃Br, n-C₁₈H₃₇Br, n-C₂₀H₄₁Br, n-C₂₂H₄₅Br).

20 - 70 mmol (II) wurden in 30 - 100 ml hochsiedendem Petrol-ether bzw. Acetonitril (ab n-C₁₄H₂₉) gelöst, das Alkylbromid zugegeben und 6 - 8 h rückflußgekocht. Im Zuge der Reaktion fiel allmählich ein weißer bis hellgelber, kristalliner Niederschlag aus. Dieser wurde nach dem Abkühlen auf RT abgesaugt, mit Petrolether gewaschen und aus Acetonitril bzw. bei R ≥ n-C₁₄H₂₉ aus Methanol umkristallisiert. Das kristalline Produkt (III) wurde im Exsikkator über KOH oder CaCl₂ getrocknet.

Ausbeute 90 - 95 %

Die Umsetzung von (II) mit Methyljodid wurde von Kastner (1985) in Diethylether unter Kühlung auf 0°C durchgeführt. Das Produkt wurde aus Wasser umkristallisiert, wobei große, dicke Nadeln, die allerdings stark zusammengewachsen waren, erhalten wurden. Diese wurden über KOH-Plättchen im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 99 %

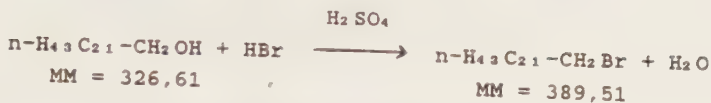
Tabelle 47: $[R(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]^2+ (X^-)_2$ (III)

R	X ⁻	MM von RX [g/mol]	MM von (III) [g/mol]	Schmp. [°C]
-CH ₃	I	138,06	492,15	246
n-C ₈ H ₁₇	Br	193,13	594,64	224
n-C ₁₀ H ₂₁	Br	222,18	650,76	229
n-C ₁₂ H ₂₅	Br	249,24	706,86	234
n-C ₁₄ H ₂₉	Br	277,29	762,96	241
n-C ₁₆ H ₃₃	Br	305,34	819,08	245
n-C ₁₈ H ₃₇	Br	333,40	875,18	250
n-C ₂₀ H ₄₁	Br	361,45	931,28	255
n-C ₂₂ H ₄₅	Br	389,51	987,40	258

Tabelle 48: Analysen von (III)

R	X ⁻	% C	% H	% N	% S	% X
-CH ₃	I	theor.: 24,38	5,32	5,69	13,02	51,56
		exp.: 24,24	5,72	5,68	13,41	51,25
n-C ₈ H ₁₇	Br	theor.: 48,47	9,14	4,71	10,78	26,87
		exp.: 49,15	9,20	4,68	10,81	26,70
n-C ₁₀ H ₂₁	Br	theor.: 51,68	9,60	4,30	10,58	24,55
		exp.: 51,73	9,83	4,31	10,47	24,50
n-C ₁₂ H ₂₅	Br	theor.: 54,37	9,98	3,96	9,07	22,60
		exp.: 54,35	9,99	3,93	9,27	22,50
n-C ₁₄ H ₂₉	Br	theor.: 56,67	10,30	3,67	8,41	20,94
		exp.: 57,03	10,66	3,61	8,40	20,95
n-C ₁₆ H ₃₃	Br	theor.: 58,65	10,58	3,42	7,83	19,51
		exp.: 58,64	10,75	3,43	7,96	19,50
n-C ₁₈ H ₃₇	Br	theor.: 60,30	10,82	3,20	7,32	18,26
		exp.: 60,93	10,70	3,16	7,34	18,20
n-C ₂₀ H ₄₁	Br	theor.: 61,90	11,01	3,00	6,88	17,16
		exp.: 62,03	11,02	2,98	6,86	17,00
n-C ₂₂ H ₄₅	Br	theor.: 63,25	11,22	2,85	6,49	16,00
		exp.: 62,13	11,33	2,98	6,81	16,18

2.3 Synthese von 1-Docosylbromid



18,0 g = 55,0 mmol 1-Docosanol und 17,5 g 48%ige Bromwasserstofflösung = 105 mmol HBr wurden in einem 100 ml Rundkolben vorgelegt. Dann wurden tropfenweise 5,5 g = 3,0 ml konz. Schwefelsäure zugegeben. Der Kolbeninhalt reagierte heftig und färbte sich bräunlich. Nach fünf Stunden Rückflußkochen und Abkühlen auf RT wurde mit wenig Wasser verdünnt. Anschließend wurden die braungrauen, wachsartigen Klumpen (= Rohprodukt) abgesaugt, mit Wasser und 2 ml konz. Schwefelsäure gewaschen, mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert, nochmals mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet.

Ausbeute: 21,4 g = 55 mmol = 100 %

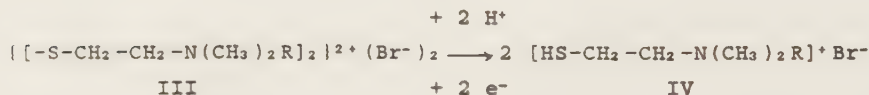
Das braungraue Pulver wurde durch Hochvakuumdestillation gereinigt. Zum Erhitzen wurde ein Sandbad verwendet (240°C). Das Produkt (1-Docosylbromid) ging bei 182°C und 100 Pa über.

Ausbeute an reinem 1-Docosylbromid (weiße, wachsartige Masse, Schmelzbereich 70 - 71°C): 19,4 g = 90,6 %

Analyse von 1-Docosylbromid:

	% C	% H	% Br
theor.:	67,84	11,64	20,52
exp.:	69,08	11,85	20,40

2.4 Elektrolytische Reduktion der Bis[2(alkyldimethylammoniumhalogenid)ethyl]disulfide (III) zu den korrespondierenden 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammoniumhalogeniden (IV) (Tarbell et al. (1964); Houben-Weyl (1955) IX. Auflage; Smith u. Sjöberg (1936); Dohan u. Woodward (1939))



Je 6 - 16 mmol (III) wurden für $\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{n-C}_8\text{H}_{17}$ und $\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}$ in wäßriger 1 N Salzsäure bzw. für $\text{R} = \text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$, $\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}$, $\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}$ und $\text{n-C}_{20}\text{H}_{41}$ in einem 1:1 Gemisch Methanol/2 N HCl gelöst und elektrolytisch zu (IV) reduziert (0,05 A, 2,5 V, 0,5 - 1,25 h).

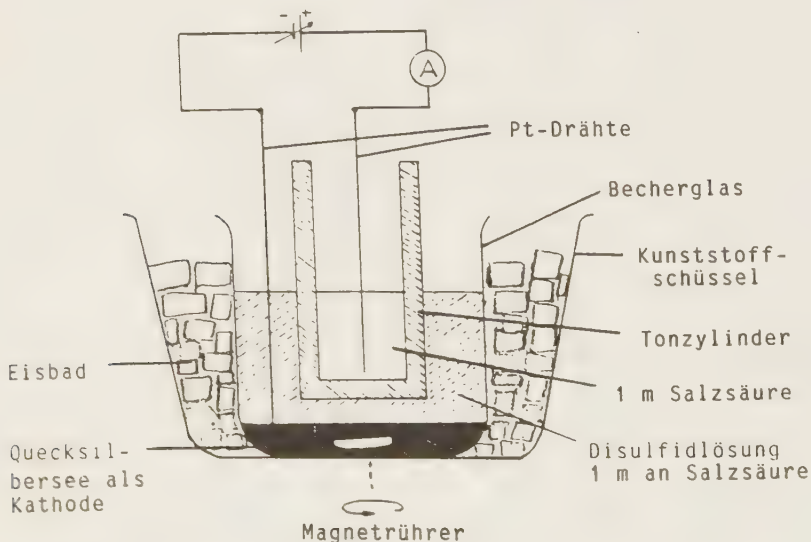


Abb. 65: Versuchsaufbau zur elektrolytischen Reduktion

Das als Kathode verwendete Quecksilber wurde nach der Elektrolyse mit destilliertem Wasser mehrmals gewaschen und war dann wieder so blank wie vor der Elektrolyse.

Anschließend wurde das Lösungsmittel unter Stickstoff abdestilliert und der weiße oder gelbe, in der Regel kristalline Rückstand aus Methanol umkristallisiert und anschließend unter Stickstoff aufbewahrt oder sofort weiterverarbeitet.

Ausbeute: 60 - 95 % der Theorie

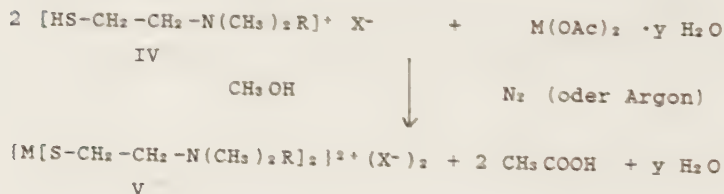
Tabelle 49: $[\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]^+\text{X}^-$ (IV)

R	X ⁻	MM von (IV) [g/mol]	Schmp. [°C]	Ausbeute [% d. Theor.]
-CH ₃	I	247,13	167	95
n-C ₈ H ₁₇	Br	298,32	159	95
n-C ₁₀ H ₂₁	Br	326,38	168	90
n-C ₁₂ H ₂₅	Br	354,43	179	83
n-C ₁₄ H ₂₉	Br	382,48	188	80
n-C ₁₆ H ₃₃	Br	410,54	198	77
n-C ₁₈ H ₃₇	Br	438,59	207	75
n-C ₂₀ H ₄₁	Br	466,64	216	60

Tabelle 50: Analysen von (IV)

R	X ⁻	% C	% H	% N	% S	% X
-CH ₃	I	theor.: 24,30	5,71	5,67	12,95	51,35
		exp.: 24,70	6,04	5,68	13,35	51,20
n-C ₈ H ₁₇	Br	theor.: 48,31	9,46	4,70	10,75	26,78
		exp.: 48,64	9,55	4,62	10,86	26,70
n-C ₁₀ H ₂₁	Br	theor.: 51,52	9,88	4,29	9,82	24,49
		exp.: 52,24	9,34	4,40	9,91	24,50
n-C ₁₂ H ₂₅	Br	theor.: 54,22	10,24	3,95	9,05	22,54
		exp.: 54,11	10,11	3,88	9,02	22,50
n-C ₁₄ H ₂₉	Br	theor.: 56,52	10,46	3,66	8,38	20,89
		exp.: 56,58	10,47	3,66	8,60	20,80
n-C ₁₆ H ₃₃	Br	theor.: 58,51	10,89	3,41	7,79	19,51
		exp.: 57,77	10,83	3,34	7,75	19,40
n-C ₁₈ H ₃₇	Br	theor.: 60,25	11,03	3,19	7,31	18,22
		exp.: 60,69	10,75	3,29	7,37	18,20
n-C ₂₀ H ₄₁	Br	theor.: 61,77	11,23	3,00	6,87	17,13
		exp.: 62,51	11,34	3,04	6,86	17,10

2.5 Umsetzung der 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammonium-halogenide (IV) mit Metall(II)acetaten



Die nachfolgenden Reaktionen wurden unter Stickstoff oder Argon durchgeführt. In einem Schlenkkolben (50, 100, 250 ml je nach Ansatz) wurden je 10 mmol (IV) in 20 - 60 ml absolutem Methanol gelöst und je 5 mmol Metall(II)acetat, gelöst in 20 - 60 ml absolutem Methanol, langsam über einen Tropftrichter mit Druckausgleich zugetropft. Wenn ein farbiger Komplex entstand, nahm die Lösung allmählich eine charakteristische Farbe an. Bei schlecht in Methanol löslichen Komplexen (V) fiel bereits während des Zutropfens des Metallacetats ein kristalliner Niederschlag (V) aus. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei RT gerührt. Die meisten Komplexe (V) mit n-Alkylresten $R \leq n$ -Dodecyl- kristallisierten nach längerem Stehen bei 4°C aus. Anderenfalls konnten die Komplexe (V) durch Zugabe von ca. 10 - 20 ml Diethylether zur Kristallisation veranlaßt werden. Der kristalline Niederschlag wurde abgesaugt und über Calciumchlorid oder KOH-Plättchen getrocknet.

Ausbeute: 92 - 99 %

Tabelle 51: $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+}(X^-)_2$

R	X ⁻	M ²⁺	MM [g/mol]	Farbe	Schmp. [°C]	Metall(II)acetat MM [g/mol]	H ₂ O-Gehalt
-CH ₃	I	Mn	547,20	weiß	203	245,09	4
"	I	Fe	548,10	gelb	222	173,94	0
"	I	Co	551,19	hellblau	182	249,08	4
"	I	Ni	550,96	dunkel- braun	224	248,86	4
"	I	Zn	557,64	weiß	154	219,49	2
"	I	Cd	604,67	weiß	240	219,49	2
"	I	Hg	692,85	weiß	225	318,68	0
n-C ₈ H ₁₇	Br	Mn	649,58	weiß	170		
"	Br	Fe	650,48	gelb	224		
"	Br	Co	653,57	hellblau	153		
"	Br	Ni	653,33	dunkel- braun	174		
"	Br	Cu	658,18	rotbraun	138	199,65	1
"	Br	Zn	660,01	weiß	158		
"	Br	Cd	707,04	weiß	134		
"	Br	Hg	795,22	weiß	149		
"	Br	Pb	801,84	weiß	225	379,34	3
n-C ₁₀ H ₂₁	Br	Mn	705,67	weiß	212		
"	Br	Fe	706,58	gelb	230		
"	Br	Co	709,68	hellblau	179		
"	Br	Ni	709,43	dunkel- braun	167		
"	Br	Cu	714,30	rotbraun	159		
"	Br	Zn	716,12	weiß	179		
"	Br	Cd	763,10	weiß	155		
"	Br	Hg	851,33	weiß	130		
"	Br	Pb	857,94	weiß	228		
n-C ₁₂ H ₂₅	Br	Mn	761,78	weiß	208		
"	Br	Fe	762,69	gelb	164		
"	Br	Co	765,78	hellblau	208		
"	Br	Ni	765,56	dunkel- braun	179		
"	Br	Cu	770,40	rotbraun	130		
"	Br	Zn	772,23	weiß	207		
"	Br	Cd	819,26	weiß	136		
"	Br	Hg	907,44	weiß	124		
"	Br	Pb	914,05	weiß	182		
n-C ₁₄ H ₂₉	Br	Mn	817,89	weiß	221		
"	Br	Fe	818,80	gelb	180		
"	Br	Co	821,89	hellblau	214		
"	Br	Ni	821,66	dunkel- braun	185		

Fortsetzung von Tabelle 51:

R	X-	M ²⁺	MM [g/mol]	Farbe	Schmp. [°C]
n-C ₁₄ H ₂₉	Br	Cu	826,50	rotbraun	197
"	Br	Zn	828,34	weiß	220
"	Br	Cd	875,36	weiß	166
"	Br	Hg	963,55	weiß	177
"	Br	Pb	970,16	weiß	204
n-C ₁₆ H ₃₃	Br	Mn	847,00	weiß	194
"	Br	Fe	874,91	gelb	221
"	Br	Co	878,01	hellblau	222
"	Br	Ni	877,78	dunkel- braun	175
"	Br	Cu	882,63	rotbraun	204
"	Br	Zn	884,44	weiß	224
"	Br	Cd	931,48	weiß	177
"	Br	Hg	1019,65	weiß	184
"	Br	Pb	1026,26	weiß	250
n-C ₁₈ H ₃₇	Br	Hg	1075,76	weiß	166
"	Br	Pb	1082,37	weiß	214
n-C ₂₀ H ₄₁	Br	Mn	986,22	weiß	201
"	Br	Fe	987,12	gelb	280
"	Br	Co	990,28	hellblau	230
"	Br	Ni	989,98	dunkel- braun	184
"	Br	Cu	994,82	rotbraun	212
"	Br	Zn	996,66	weiß	234
"	Br	Cd	1043,69	weiß	170

Tabelle 52: Analysen von $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+}(X^-)_2$

R	X ⁻	M ²⁺	% C	% H	% N	% S	% X	% M ²⁺
-CH ₃	I	Mn theor.:	21,95	4,79	5,12	11,71	46,38	10,04
		exp.:	23,89	5,08	5,12	11,84	46,40	10,00
"	I	Fe theor.:	21,91	4,78	5,11	11,70	46,30	10,18
		exp.:	23,89	5,36	4,86	11,69	46,10	10,00
"	I	Co theor.:	21,79	4,75	5,08	11,63	46,04	10,69
		exp.:	22,08	5,02	5,29	11,64	45,91	10,60
"	I	Ni theor.:	21,80	4,75	5,08	11,63	46,06	10,65
		exp.:	21,79	5,04	5,02	11,63	46,10	10,66
"	I	Zn theor.:	21,53	4,70	5,02	11,50	45,51	11,72
		exp.:	21,26	4,78	5,11	11,40	45,50	11,75
"	I	Cd theor.:	19,86	4,33	4,63	10,60	41,98	18,60
		exp.:	19,72	4,76	4,71	10,42	42,00	18,50
"	I	Hg theor.:	17,33	3,78	4,04	9,26	36,64	28,95
		exp.:			3,82	9,28	36,70	29,00
n-C ₈ H ₁₇	Br	Mn theor.:	44,38	8,38	4,31	9,87	24,60	8,46
		exp.:	43,42	7,78	4,28	10,63	24,90	8,58
"	Br	Fe theor.:	44,32	8,37	4,30	9,86	24,57	8,58
		exp.:	43,32	8,12	4,30	9,92	24,60	8,60
"	Br	Co theor.:	44,11	8,33	4,29	9,81	24,46	9,00
		exp.:	43,60	8,46	4,44	9,89	24,50	9,00
"	Br	Ni theor.:	44,12	8,33	4,29	9,81	24,47	8,98
		exp.:	45,04	8,36	4,32	9,92	24,40	9,00
"	Br	Cu theor.:	43,80	8,27	4,26	9,74	24,28	9,64
		exp.:	42,55	8,30	4,23	9,84	24,30	9,60
"	Br	Zn theor.:	43,68	8,25	4,24	9,71	24,21	9,91
		exp.:	43,62	8,14	4,26	9,83	24,20	9,90
"	Br	Cd theor.:	40,77	7,70	3,96	9,07	22,60	15,90
		exp.:	40,08	7,90	3,90	8,94	22,60	16,00
"	Br	Hg theor.:	36,25	6,84	3,52	8,07	20,10	25,22
		exp.:			3,52	8,00	20,10	25,20
"	Br	Pb theor.:	35,95	6,79	3,49	8,00	19,93	25,84
		exp.:	34,90	6,82	3,50	8,01	19,95	25,80
n-C ₁₀ H ₂₁	Br	Mn theor.:	47,66	8,85	3,96	9,09	22,65	7,79
		exp.:	48,69	9,06	4,13	8,73	22,60	7,80

Fortsetzung von Tabelle 52:

R	X ⁻ M ²⁺	% C	% H	% N	% S	% X	% M ²⁺
n-C ₁₀ H ₂₁	Br Fe	theor.: 47,60	8,84	3,96	9,07	22,62	7,90
		exp.: 47,98	9,25	3,85	9,26	22,60	7,80
"	Br Co	theor.: 47,39	8,81	3,95	9,03	22,52	8,30
		exp.: 47,35	8,94	4,00	9,27	22,50	8,20
"	Br Ni	theor.: 47,40	8,81	3,95	9,04	22,53	8,27
		exp.: 47,21	8,89	3,91	9,47	22,40	8,20
"	Br Cu	theor.: 47,09	8,75	3,92	8,97	22,37	8,90
		exp.: 46,61	8,90	3,96	8,86	22,40	8,99
"	Br Zn	theor.: 46,96	8,73	3,91	8,95	22,32	9,13
		exp.: 46,02	8,48	3,76	9,00	22,35	9,20
"	Br Cd	theor.: 44,07	8,19	3,67	8,40	20,94	14,73
		exp.: 43,51	8,52	3,78	8,44	20,90	14,65
"	Br Hg	theor.: 39,50	7,34	3,29	7,53	18,78	23,56
		exp.:		3,18	7,56	18,80	23,50
"	Br Pb	theor.: 39,20	7,28	3,27	7,47	18,63	24,15
		exp.: 39,29	7,80	3,35	7,62	18,60	24,10
n-C ₁₂ H ₂₅	Br Mn	theor.: 50,45	9,26	3,68	8,42	20,98	7,21
		exp.: 50,70	9,26	3,61	8,33	21,00	7,10
"	Br Fe	theor.: 50,39	9,25	3,67	8,41	20,96	7,32
		exp.: 50,05	8,94	3,69	8,47	20,99	7,40
"	Br Co	theor.: 50,19	9,21	3,66	8,37	20,87	7,70
		exp.: 49,48	9,27	3,57	8,45	20,90	7,65
"	Br Ni	theor.: 50,20	9,21	3,66	8,37	20,87	7,66
		exp.: 48,64	9,09	3,43	8,14	20,95	7,70
"	Br Cu	theor.: 49,89	9,16	3,64	8,32	20,74	8,25
		exp.: 49,69	9,02	3,50	8,66	20,70	8,20
"	Br Zn	theor.: 49,98	9,13	3,62	8,30	20,69	8,46
		exp.: 49,57	9,45	3,62	8,39	20,70	8,45
"	Br Cd	theor.: 46,91	8,61	3,42	7,83	19,51	13,72
		exp.: 47,15	8,65	3,35	7,68	19,50	13,70
"	Br Hg	theor.: 42,32	7,77	3,09	7,06	17,61	22,11
		exp.:		3,06	7,04	17,70	22,20

Fortsetzung von Tabelle 52:

R	X ⁻	M ²⁺	% C	% H	% N	% S	% X	% M ²⁺
n-C ₁₂ H ₂₅	Br	Pb theor.:	42,05	7,72	3,06	7,01	17,49	22,67
		exp.:	42,66	7,84	2,97	7,05	17,50	22,60
n-C ₁₄ H ₂₉	Br	Mn theor.:	52,87	9,61	3,42	7,84	19,54	6,72
		exp.:	51,33	9,47	3,31	7,55	19,60	6,85
"	Br	Fe theor.:	52,80	9,60	3,42	7,83	19,52	6,82
		exp.:	52,69	9,87	3,33	7,88	19,60	6,75
"	Br	Co theor.:	52,60	9,56	3,40	7,80	19,44	7,17
		exp.:	52,47	9,36	3,27	7,76	19,50	7,25
"	Br	Ni theor.:	52,62	9,56	3,41	7,80	19,36	7,14
		exp.:	53,10	10,01	3,40	7,81	19,40	7,10
"	Br	Cu theor.:	52,31	9,63	3,38	7,75	19,33	7,69
		exp.:	52,24	9,82	3,77	7,78	19,30	7,70
"	Br	Zn theor.:	52,20	9,49	3,38	7,74	19,29	7,89
		exp.:	51,36	9,03	3,23	7,73	19,30	7,90
"	Br	Cd theor.:	49,40	8,98	3,20	7,32	18,26	12,84
		exp.:	49,52	9,32	3,24	7,51	18,30	12,80
"	Br	Hg theor.:	44,87	8,16	2,91	6,65	16,59	20,82
		exp.:			2,98	6,62	16,60	20,80
"	Br	Pb theor.:	44,57	8,10	2,89	6,61	16,47	21,36
		exp.:	44,56	8,12	2,80	6,61	16,50	21,30
n-C ₁₆ H ₃₃	Br	Mn theor.:	54,97	9,92	3,21	7,34	18,28	6,28
		exp.:	54,74	10,14	3,40	7,73	18,30	6,20
"	Br	Fe theor.:	54,91	9,91	3,20	7,33	18,26	6,38
		exp.:	55,53	10,23	3,20	6,86	18,00	6,30
"	Br	Co theor.:	54,72	9,87	3,19	7,30	18,20	6,71
		exp.:	53,10	10,01	3,21	7,46	18,15	6,60
"	Br	Ni theor.:	54,73	9,87	3,19	7,30	18,21	6,69
		exp.:	54,25	10,04	3,09	7,18	18,30	6,70
"	Br	Cu theor.:	54,43	9,82	3,17	7,26	18,10	7,20
		exp.:	54,74	9,49	3,09	7,29	18,00	7,25

Fortsetzung von Tabelle 52:

R	X ⁻	M ²⁺	% C	% H	% N	% S	% X	% M ²⁺
n-C ₁₆ H ₃₃	Br	Zn theor.:	54,32	9,80	3,17	7,25	18,07	7,39
		exp.:	54,91	9,09	2,95	7,47	18,00	7,10
"	Br	Cd theor.:	51,58	9,31	3,00	6,88	17,16	12,07
		exp.:	50,67	9,09	3,01	6,58	17,20	12,20
"	Br	Hg theor.:	47,12	8,50	2,75	6,29	15,67	19,67
		exp.:			2,78	6,43	15,60	19,60
"	Br	Pb theor.:	46,81	8,45	2,73	6,25	15,57	20,19
		exp.:	45,39	8,89	2,79	6,35	15,60	20,00
n-C ₁₈ H ₃₇	Br	Hg theor.:	49,13	8,81	2,60	5,96	14,86	18,64
		exp.:			2,62	5,72	14,90	18,70
"	Br	Pb theor.:	48,83	8,75	2,59	5,92	14,77	19,14
		exp.:	48,69	9,29	2,58	5,93	14,80	19,15
n-C ₂₀ H ₄₁	Br	Mn theor.:	58,45	10,45	2,85	6,50	16,20	5,55
		exp.:	58,48	10,69	2,88	6,54	16,10	5,50
"	Br	Fe theor.:	58,40	10,42	2,84	6,49	16,19	5,66
		exp.:	57,75	9,40	2,88	6,53	16,15	5,70
"	Br	Co theor.:	58,22	10,38	2,83	6,47	16,14	5,95
		exp.:	58,10	10,15	2,73	6,67	16,10	6,00
"	Br	Ni theor.:	58,22	10,38	2,83	6,48	16,13	5,96
		exp.:	57,03	10,14	2,90	6,51	16,30	6,10
"	Br	Cu theor.:	57,95	10,33	2,82	6,45	16,06	6,39
		exp.:	57,13	10,66	2,63	6,32	16,00	6,50
"	Br	Zn theor.:	57,85	10,32	2,81	6,43	16,03	6,56
		exp.:	57,61	10,68	2,81	6,52	16,00	6,60
"	Br	Cd theor.:	55,24	9,85	2,68	6,14	15,91	10,77
		exp.:	55,08	9,76	2,90	6,22	15,80	10,90

Von den Quecksilber-Mercaptid-Komplexen existieren keine C- und H-Analysen, da hierfür Goldwolle erforderlich wäre, die nicht zur Verfügung stand.

Die C-, H-, N- und S-Analysen wurden im Mikrolabor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität von Herrn Schönauer, Frau Moser und Frau Schmidell durchgeführt.

Der Bromid- bzw. Iodidgehalt wurde mit 0,01 N bzw. 0,001 N Silbernitratlösung und Eosin als Indikator nach Fajans und potentiometrisch bestimmt.

Bestimmung von Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} und Pb^{2+} durch komplexometrische Titration mit Titriplex III (Merck).

Tabelle 53: Löslichkeit der $\{\text{M}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_2\}^{2+} (\text{X}^-)_2$ -Komplexe in verschiedenen Lösungsmitteln

M^{2+}	R	H_2O	DMSO	CH_3OH	Etha- nol	CH_3CN	Ace- ton	Et_2O	CHCl_3	To- lu- ol	Cy- clo- hexan
Mn	$-\text{CH}_3$	■	++	++	++	-	-	-	-	-	-
Fe	"	■	■	+	+	■	-	-	-	-	-
Co	"	■	++	++	++	-	-	-	-	-	-
Ni	"	■	■	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	"	■	+	+	+	+	-	-	-	-	-
Cd	"	■	++	-	-	-	-	-	-	-	-
Hg	"	-	++	+	+	-	-	-	-	-	-
Mn	$n-\text{C}_8\text{H}_{17}$	■	++	++	++	-	-	-	-	-	-
Fe	"	■	++	+	+	+	+	-	+	+	-
Co	"	■	++	++	++	+	-	-	-	-	-
Ni	"	■	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	"	■	++	++	++	-	-	-	-	-	-
Zn	"	■	++	+	+	+	-	-	-	-	-
Cd	"	■	++	+	+	-	-	-	-	-	-
Hg	"	-	++	+	+	-	-	-	-	-	-
Pb	"	-	++	+	+	-	-	-	-	-	-
Mn	$n-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	■	++	++	++	-	-	-	-	-	-
Fe	"	■	+	+	+	+	+	-	+	+	-
Co	"	■	++	++	++	+	-	-	-	-	-
Ni	"	■	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	"	■	++	++	++	+	-	-	-	-	-
Zn	"	■	++	+	+	+	-	-	-	-	-
Cd	"	■	++	+	+	-	-	-	-	-	-
Hg	"	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-
Pb	"	-	++	+	+	-	-	-	-	-	-
Mn	$n-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	■	++	++	++	-	-	-	-	-	-
Fe	"	■	++	+	+	+	+	-	+	+	-
Co	"	■	++	++	++	+	-	-	+	-	-
Ni	"	■	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	"	■	++	++	++	+	-	-	-	-	-
Zn	"	■	++	+	+	+	-	-	-	-	-
Cd	"	■	++	+	+	-	-	-	-	-	-
Hg	"	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-
Pb	"	-	++	+	+	-	-	-	-	-	-
Mn	$n-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	■	++	++	++	-	-	-	-	-	-
Fe	"	■	■	+	+	+	+	-	+	+	-

Fortsetzung von Tabelle 53:

M ²⁺	R	H ₂ O	DMSO	CH ₃ OH	Etha- nol	CH ₃ CN	Ace- ton	Et ₂ O	CHCl ₃	To- lu- ol	Cy- clo- hexan
Co	n-C ₁₄ H ₂₉	■	++	++	++	+	-	-	+	+	-
Ni	"	■	+	+	+	+	-	-	-	-	-
Cu	"	■	++	++	++	+	-	-	+	+	-
Zn	"	■	+	+	+	+	-	-	+	-	-
Cd	"	■	++	+	+	-	-	-	+	-	-
Hg	"	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-
Pb	"	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-
Mn	n-C ₁₆ H ₃₃	■	++	++	++	+	+	-	-	+	-
Fe	"	■	■	++	++	+	+	-	+	+	-
Co	"	■	++	++	++	+	+	-	+	+	-
Ni	"	■	+	+	+	+	-	-	+	+	-
Cu	"	■	+	++	++	+	-	-	+	+	-
Zn	"	■	-	+	+	+	-	-	+	+	-
Cd	"	■	++	+	+	-	-	-	+	-	-
Hg	"	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-
Pb	"	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-
Hg	n-C ₁₈ H ₃₇	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-
Pb	"	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-
Mn	n-C ₂₀ H ₄₁	■	++	++	++	++	+	-	+	+	-
Fe	"	■	++	++	++	+	+	-	++	++	-
Co	"	■	++	++	++	+	+	-	+	+	-
Ni	"	■	+	+	+	+	-	-	+	+	-
Cu	"	■	+	++	++	+	-	-	++	+	-
Zn	"	■	-	+	+	+	-	-	+	+	-
Cd	"	■	++	+	+	-	-	-	+	-	-

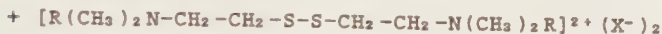
■ = löslich unter Zersetzung; ++ = gut löslich (ca. 10⁻² mol/l; + = mäßig löslich; - = fast unlöslich

2.6 Synthese von Tetra(mercapto-sulfido-metall)Clustern

2.6.1 Synthese von $\{\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_4\}^{2+}$



VI



III



Alle Operationen wurden unter Stickstoff ausgeführt. In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 20 mmol 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammonium-halogenid (IV) und 20 mmol Natriummethanolat in 40 ml absolutem Methanol gelöst und 7 mmol Eisen(III)chlorid, gelöst in 20 ml absolutem Methanol, zugegeben, worauf sich die vorher farblose Lösung braun färbte. Nach fünf Minuten Rühren bei RT wurden 7 mmol Natriumhydrogensulfidmonohydrat und 7 mmol Natriummethanolat, gelöst in 25 ml absolutem Methanol, zugegeben. Nach 24 h Rühren bei RT wurde die Reaktionsmischung filtriert und der Filterrückstand so lange mit absolutem Methanol gewaschen, bis das Filtrat nur mehr schwach braun gefärbt war (in fünf Portionen, insgesamt etwa 150 ml absolutes Methanol). Das Filtrat (insgesamt etwa 230 ml) wurde im Vakuum auf 50 ml eingeeengt und im Kühlschrank der Kristallisation überlassen. Nach einigen Tagen fiel ein rotbrauner, kristalliner Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt und im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet. Die verbleibende Lösung wurde auf 15 ml eingeeengt. Nach einigen Tagen Stehen im Kühlschrank fielen wiederum rotbraune Kristalle aus. (VI) wurde aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1,2 - 1,6 mmol = 69 - 91 % (VI) (bezogen auf die eingesetzte Menge an Eisen(III)chlorid; Bestimmung der Ausbeute nach dem Umkristallisieren)

Eigenschaften von (VI): rotbraun, kristallin, Schmp. > 280°C

Tabelle 54: Analysen der $\{\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_4\}^{2+}(\text{Br}^-)_2 \cdot 2\text{NaBr}$ Cluster (VI)

R	X ⁻		% C	% H	% N	% S	% X	% Fe	% Na
-CH ₃	I	theor.:	17,38	3,79	4,05	18,56	36,73	16,16	3,33
MM = 1382,12		exp.:	16,53	3,62	4,07	18,26	36,50	16,20	3,30
n-C ₈ H ₁₇	Br	theor.:	36,33	6,86	3,53	16,16	20,14	14,08	2,90
MM = 1586,87		exp.:	36,33	6,59	3,55	16,17	20,10	14,10	2,81
n-C ₁₀ H ₂₁	Br	theor.:	39,59	7,35	3,30	15,09	18,81	13,15	2,71
MM = 1699,08		exp.:	39,98	6,90	3,20	15,05	18,75	13,24	2,63
n-C ₁₂ H ₂₅	Br	theor.:	42,44	7,79	3,09	14,16	17,65	12,33	2,54
MM = 1811,28		exp.:	42,92	7,81	3,22	14,33	17,70	12,40	2,44
n-C ₁₄ H ₂₉	Br	theor.:	44,96	8,18	2,91	13,33	16,62	11,61	2,39
MM = 1923,51		exp.:	45,00	8,02	2,98	13,42	16,60	11,70	2,28
n-C ₁₆ H ₃₃	Br	theor.:	47,20	8,52	2,75	12,60	15,70	10,97	2,26
MM = 2035,73		exp.:	47,38	8,39	2,70	12,35	15,80	11,00	2,19

2.6.2 Synthese von $\{\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_4\}^{2+}(\text{Br}^-)_2 \cdot 2 \text{Et}_4\text{NBr}$



$\{\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_4\}^{2+}(\text{Br}^-)_2 \cdot 2 \text{NaBr}$ wurde gemäß 2.6.1 hergestellt; das Filtrat wurde hier allerdings nur auf die Hälfte eingengt und mit 5,0 mmol Tetraethylammoniumchlorid, gelöst in 20 ml absolutem Methanol, versetzt. Diese Lösung färbte sich allmählich tief rot und es kristallisierten weiße Kristalle aus, die als NaCl identifiziert werden konnten. Diese wurden abgetrennt. Nach einer Woche stehen im Kühlschrank kristallisierten dunkelrote Kriställchen aus. Diese wurden abgesaugt und über CaCl_2 getrocknet. Die Mutterlauge wurde stark eingengt und daraus eine zweite Fraktion dunkelroter Kriställchen isoliert.

Ausbeute: 1,5 mmol

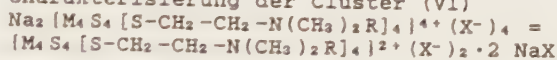
Schmp.: $>280^\circ\text{C}$; MM = 1801,43

Analyse:	% C	% H	% N	% S	% Br	% Fe
theor.:	42,67	8,28	4,67	14,24	17,74	12,40
exp.:	42,63	8,22	4,60	13,95	17,70	12,30

2.6.3 Synthese von $[M_4 S_4 [S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 R]_4]^{2+}$ (VI)

Die Synthese dieser Cluster erfolgte analog den unter 2.6.1 beschriebenen Tetra(mercapto-sulfido-eisen)Clustern. An Stelle von Eisen(III)chlorid wurde Mangan(III)acetat bzw. Kobalt(III)acetylacetonat bzw. Vanadin(III)chlorid verwendet. Die Mangan- und Vanadincluster mit langen n-Alkylresten kristallisierten erst nach Zugabe von etwa 10 ml Ether aus. Die Cluster wurden aus Methanol oder DMF ein- bis dreimal umkristallisiert. Ausbeute nach dem Umkristallisieren: 1,0 - 1,4 mmol = 57 - 80 % (bezogen auf 7 mmol Metall(III)salz)

Tabelle 55: Charakterisierung der Cluster (VI)



$M^{2+, 3+}$	R	X ⁻	Schmp.: [°C]	Farbe	MM [g/mol]
Mn	-CH ₃	I	211	gelbbraun	1378,49
Mn	n-C ₈ H ₁₇	Br	170	gelbbraun	1583,23
Mn	n-C ₁₀ H ₂₁	Br	189	gelbbraun	1695,45
Mn	n-C ₁₂ H ₂₅	Br	206	gelbbraun	1807,66
Mn	n-C ₁₄ H ₂₉	Br	228	gelbbraun	1919,88
Mn	n-C ₁₆ H ₃₃	Br	235	gelbbraun	2032,10
Co	-CH ₃	I	232	braunschwarz	1394,47
Co	n-C ₈ H ₁₇	Br	>280	braunschwarz	1599,21
Co	n-C ₁₀ H ₂₁	Br	>280	braunschwarz	1711,43
Co	n-C ₁₂ H ₂₅	Br	>280	braunschwarz	1823,63
Co	n-C ₁₄ H ₂₉	Br	>280	braunschwarz	1935,86
Co	n-C ₁₆ H ₃₃	Br	>280	braunschwarz	2048,08
V	-CH ₃	I	248	beige	1362,50
V	n-C ₈ H ₁₇	Br	171	beige	1567,25
V	n-C ₁₀ H ₂₁	Br	217	beige	1679,44
V	n-C ₁₂ H ₂₅	Br	221	beige	1791,67
V	n-C ₁₄ H ₂₉	Br	228	beige	1903,90
V	n-C ₁₆ H ₃₃	Br	230	beige	2016,11

Tabelle 56: Analysen der $[M_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4]^{2+}(X^-)_2 \cdot 2 NaX$ Cluster

56a: $M^{2+}, 3^+ = Mn$

R	X ⁻		% C	% H	% N	% S	% X	% Mn	% Na
-CH ₃	I	theor.:	17,43	3,80	4,06	18,61	36,81	15,94	3,34
		exp.:	17,55	3,64	4,12	18,62	36,70	16,00	3,12
n-C ₈ H ₁₇	Br	theor.:	36,41	6,88	3,54	16,20	20,19	13,88	2,90
		exp.:	37,29	6,64	3,58	16,04	20,25	13,75	2,78
n-C ₁₀ H ₂₁	Br	theor.:	39,67	7,37	3,30	15,13	18,86	12,96	2,71
		exp.:	39,33	7,56	3,45	15,10	18,90	12,91	2,60
n-C ₁₂ H ₂₅	Br	theor.:	42,52	7,81	3,10	14,19	17,68	12,16	2,54
		exp.:	43,23	7,99	3,11	13,98	17,60	12,00	2,40
n-C ₁₄ H ₂₉	Br	theor.:	45,04	8,19	2,92	13,36	16,65	11,45	2,39
		exp.:	45,47	8,12	2,89	13,19	16,60	11,49	2,25
n-C ₁₆ H ₃₃	Br	theor.:	47,28	8,53	2,76	12,62	15,73	10,81	2,27
		exp.:	46,99	8,89	2,87	12,63	15,80	10,75	2,15

56b: $M^{2+}, 3^+ = Co$

R	X ⁻		% C	% H	% N	% S	% X	% Co	% Na
-CH ₃	I	theor.:	17,23	3,76	4,02	18,39	36,40	16,90	3,30
		exp.:	16,85	3,85	3,99	18,29	36,50	17,00	3,08
n-C ₈ H ₁₇	Br	theor.:	36,05	6,81	3,50	16,04	19,98	14,74	2,88
		exp.:	36,20	6,98	3,47	16,03	20,00	14,65	2,75
n-C ₁₀ H ₂₁	Br	theor.:	39,30	7,30	3,27	14,99	18,68	13,77	2,69
		exp.:	39,36	6,95	3,31	14,79	18,75	13,60	2,40
n-C ₁₂ H ₂₅	Br	theor.:	42,12	7,74	3,07	14,06	17,53	12,93	2,52
		exp.:	42,05	7,73	3,09	14,00	17,50	13,00	2,32
n-C ₁₄ H ₂₉	Br	theor.:	44,67	8,12	2,89	13,25	12,18	16,51	2,38
		exp.:	44,79	7,92	2,83	13,13	12,20	16,45	2,19
n-C ₁₆ H ₃₃	Br	theor.:	46,92	8,46	2,74	12,50	15,61	11,52	2,25
		exp.:	46,40	8,42	2,70	12,77	15,60	11,50	2,10

56 c: $M^{2+}, 3+ = V$

R	X ⁻		% C	% H	% N	% S	% X	% V	% Na
-CH ₃	I	theor.:	17,36	3,85	4,11	18,82	37,26	14,96	3,37
		exp.:	17,55	3,64	4,08	18,89	37,35	14,95	3,10
n-C ₈ H ₁₇	Br	theor.:	36,79	6,95	3,58	16,36	20,39	13,00	2,93
		exp.:	36,72	6,98	3,59	16,32	20,40	13,05	2,78
n-C ₁₀ H ₂₁	Br	theor.:	40,05	7,44	3,36	15,27	19,03	12,13	2,73
		exp.:	39,97	7,40	3,32	15,34	19,10	12,13	2,61
n-C ₁₂ H ₂₅	Br	theor.:	42,90	7,87	3,13	14,32	17,84	11,37	2,57
		exp.:	42,78	8,16	3,12	13,94	17,90	11,40	2,44
n-C ₁₄ H ₂₉	Br	theor.:	45,42	8,26	2,95	13,47	16,79	10,70	2,41
		exp.:	44,93	8,32	2,95	13,49	16,80	10,65	2,30
n-C ₁₆ H ₃₃	Br	theor.:	47,66	8,60	2,78	12,72	15,85	10,11	2,28
		exp.:	47,46	8,64	2,85	12,89	15,80	10,09	2,00

Die C-, H-, N- und S-Analysen wurden im Mikrolabor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität von Herrn Schönauer, Frau Moser und Frau Schmidell durchgeführt, die Na-Analysen von Herrn Hartl.

Der Bromid- bzw. Iodidgehalt wurde mit 0,01 N bzw. 0,001 N Silbernitratlösung und Eosin als Indikator nach Fajans und potentiometrisch bestimmt. Der Gehalt an Manganionen wurde durch komplexometrische Titration mit Titriplex III (Merck) bestimmt, der Eisengehalt nach Zimmermann-Reinhardt, der Kobaltgehalt jodometrisch und der Vanadidgehalt durch Redox Titration mit 0,1 N Ce(SO₄)₂-Lösung (Lux, 7. Aufl.).

Tabelle 57: Löslichkeit der $\{M_4 S_4 [S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 R]_4\}^{2+}$ -Cluster in verschiedenen Lösungsmitteln

M^{2+}	R	H ₂ O	DMSO	CH ₃ OH	Etha- nol	DMF	CH ₃ CN	Ace- ton	Et ₂ O	CHCl ₃	To- lu- ol
Mn	-CH ₃	++	++	++	++	++	-	-	-	-	-
Fe	"	++	++	++	++	+	-	-	-	-	-
Co	"	++	++	+	+	+	-	-	-	-	-
V	"	++	++	+	+	+	-	-	-	-	-
Mn	n-C ₈ H ₁₇	++	++	++	++	++	-	-	-	-	-
Fe	"	++	++	++	++	++	-	-	-	-	-
Co	"	++	++	++	++	++	-	-	-	-	-
V	"	++	++	++	++	++	-	-	-	+	-
Mn	n-C ₁₀ H ₂₁	++	++	++	++	+	-	-	-	-	-
Fe	"	++	++	++	++	++	-	-	-	+	-
Co	"	+	++	++	++	++	-	-	-	+	-
V	"	+	++	++	++	++	+	-	-	++	-
Mn	n-C ₁₂ H ₂₅	++	++	++	++	+	-	-	-	-	-
Fe	"	++	++	++	++	++	-	-	-	+	-
Co	"	+	++	++	++	++	-	-	-	+	-
V	"	+	+	++	++	++	+	-	-	++	-
Mn	n-C ₁₄ H ₂₉	+	++	++	++	+	-	-	-	-	-
Fe	"	+	+	++	++	++	-	-	-	+	-
Co	"	÷	+	++	++	++	-	-	-	+	+
V	"	-	÷	++	++	++	-	-	-	++	-
Mn	n-C ₁₆ H ₃₃	÷	+	++	++	÷	-	-	-	-	-
Fe	"	+	+	++	++	++	-	-	-	+	-
Co	"	÷	+	++	++	++	-	-	-	++	+
V	"	-	÷	++	++	++	+	+	-	++	-

++ = gut löslich (ca. 10^{-4} mol/l); + = mäßig löslich;

÷ = schwerlöslich; - = fast unlöslich

2.6.4 $\{M_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}^{2+}(X^-)_2$ frei von NaX

Natriumbromid und Natriumiodid lösen sich besser in Wasser als die Cluster. Zur Entfernung dieser Natriumhalogenide wurde je eine Probe von 0,5 g Cluster fünf Minuten in 10 ml H_2O geschüttelt und anschließend zentrifugiert. Die Cluster setzten sich unten im Zentrifugenbecher ab; das Wasser wurde abdekantiert und die Cluster sofort im Hochvakuum bei 60°C getrocknet. Im abdekantierten Wasser konnte Natriumhalogenid nachgewiesen werden. Die Analysenergebnisse in Tabelle 58 zeigen, daß es tatsächlich gelang das Natriumhalogenid zu entfernen.

Tabelle 58: Elementaranalyse der
 $\{M_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}^{2+}(Br^-)_2$ -Cluster

M	R		% C	% H	% N	% S	% Br	% M
Mn	n-C ₁₀ H ₂₁	theor.:	45,15	8,39	3,76	17,22	10,73	14,75
MM = 1489,66		exp.:	47,57	8,35	3,82	17,75	10,50	14,60
Fe	n-C ₁₈ H ₃₉	theor.:	52,50	9,47	3,06	14,02	8,73	12,22
MM = 1829,94		exp.:	50,73	9,64	3,03	13,73	8,90	12,40
Co	n-C ₁₀ H ₂₁	theor.:	44,67	8,30	3,72	17,03	10,62	15,66
MM = 1505,64		exp.:	45,25	8,40	3,43	16,92	10,70	15,50
V	n-C ₁₀ H ₂₁	theor.:	45,64	8,48	3,80	17,40	10,85	13,83
MM = 1473,68		exp.:	46,17	9,31	4,16	17,83	10,60	13,50

2.7 Kationeneintauschreaktionen in Natriummontmorillonit (Wyoming) und Beidellit (Unterruppsroth)

2.7.1 Reinigung von Natriummontmorillonit

Der Natriummontmorillonit aus Wyoming wurde vor Gebrauch nach der Natriumdithionit-Citrat-Methode von Mehra und Jackson (1960) gereinigt und homogen mit Natriumionen belegt. Diese Methode wurde leicht modifiziert.

Eine Suspension von 50 g Montmorillonit in 500 ml Wasser wurde mit 625 ml Pufferlösung (144 g Na-Citrat, 10,5 g Natriumhydrogencarbonat und 87,5 g Natriumchlorid in 1250 ml Wasser, mit Zitronensäure auf pH 7,3 eingestellt) versetzt, auf 70 - 80°C er-

wärmt und nach Zugabe von 10 g Natriumdithionit 15 min. gerührt, wobei sich die anfangs bräunliche Suspension grau färbte. Danach wurde zweimal mit einer HCl/NaCl-Lösung (0,05 N HCl und 1 N NaCl 1:1) gewaschen und der Ton - wie nach den weiteren Behandlungen und Waschvorgängen auch - durch Zentrifugieren abgetrennt. Beim Zentrifugieren setzten sich Quarz, Glimmer und sonstige Verunreinigungen, die eine größere Dichte als Montmorillonit haben, ganz unten in den Zentrifugenbechern ab. Diese Verunreinigungen wurden verworfen. Nach erneutem Reduzieren und zweimaligem Waschen wurde der Montmorillonit in 500 ml Wasserstoffperoxidlösung (30 % H_2O_2 und 0,5 M Natriumacetat-Lösung 1:3) aufgeschlämmt, eine halbe Stunde unter Rühren auf 70 - 80°C gehalten und dreimal mit insgesamt 1 l 0,5 N NaCl-Lösung gewaschen. Dann wurde der Montmorillonit zur homoionischen Belegung mit Natriumionen für jeweils 2 Tage in 500 ml 1 N NaCl-Lösung geschüttelt, wobei er seine ursprüngliche Farbe wieder annahm. Nach etwa eineinhalbwöchiger Dialyse war der Ton chloridfrei. Das Restwasser wurde durch Gefriertrocknung entzogen. Ausbeute: 70 - 80 % (im Rahmen dieser Arbeit wurden 8 Ansätze durchgeführt)

2.7.2 Charakteristische Kenndaten von Montmorillonit (Wyoming) und Beidellit (Unterrupsroth)

Der so von Quarz, Glimmer und Eisen gereinigte und einheitlich mit Natriumionen belegte Montmorillonit weist folgende charakteristischen Kenndaten auf:

	Montmorillonit	*Beidellit
Kationeneintauschkapazität CEC	105 mequiv./100 g	110 mequiv./100 g
Mittlere Schichtladung pro $[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}]$	0,33 e ⁻	0,44 e ⁻
Äquivalentladungsfläche	ca. 70 · 10 ⁴ pm ²	54 · 10 ⁴ pm ²
Molare Masse der Silicatschicht	359 g/mol (idealisierte Zusammensetzung)	361,5 g/mol

* Schick, P., 1981

	Montmorillonit	Beidellit
Ionen in der Oktaederschicht	0,33 Mg^{2+} , 1,67 Al^{3+}	0,27 Mg^{2+} , 1,76 Al^{3+} , 0,01 Fe^{3+}
Ionen in der Tetraederschicht	2,00 OH^- 4,00 Si^{4+} 10,0 O^{2-} (idealisiert)	2,00 OH^- 3,56 Si^{4+} , 0,44 Al^{3+} 10,0 O^{2-}

* Schick, P., 1981

2.7.3 Präparative Kationeneintauschreaktionen

2.7.3.1 Bis[2(alkyldimethyl-ammonium)ethyl]disulfid-dikationen und 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammoniumionen

Zu je einem Gramm des bei 110°C getrockneten und fein pulverisierten Na-Montmorillonits bzw. Beidellits wurden 1,00 mmol Bis[2(alkyldimethyl-ammoniumhalogenid)ethyl]disulfid (III) bzw. 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammoniumhalogenid (IV), gelöst in H_2O (25 ml H_2O /mmol (III) für $R = \text{Methyl-}, n\text{-Octyl-}, n\text{-Decyl-}, n\text{-Dodecyl-}$ und $n\text{-Tetradecyl-}$ bzw. in 25 ml CH_3OH/H_2O 1:4/ mmol (III) für $R = n\text{-Hexadecyl-}, n\text{-Octadecyl-}, n\text{-Eicosyl-}$ und $n\text{-Docosyl-}$) bzw. bei (IV) gelöst in abs. Methanol, gegeben und 48 h bei RT geschüttelt. Anschließend wurde die Lösung durch Druckfiltration vom Smectit abgetrennt und der "Disulfid"smectit zweimal mit einem 1:1 Gemisch CH_3OH/H_2O und einmal mit H_2O gewaschen und bei 65°C im Hochvakuum getrocknet. Der "Mercaptan"smectit wurde zweimal mit Methanol gewaschen und bei 30°C im Hochvakuum getrocknet.

Die "Disulfid"dikationen mit langen n-Alkylresten R lösen sich schlecht in Wasser. Trotz zweimaligem Waschen mit einem 1:1 Gemisch Methanol/ H_2O und einmaligem Waschen mit H_2O konnten die überschüssigen $\{[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+} (Br^-)_2$ -Ionenpaare mit $R \geq n\text{-Hexadecyl-}$ nicht quantitativ aus den Schichtzwischenräumen von Montmorillonit entfernt werden. N- und S-Analysen (vgl. Tab. 59) zeigen, daß auf drei eingetauschte "Disulfid"dikationen ungefähr ein $\{[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+} (Br^-)_2$ -Ionenpaar kommt. Diese intercalierten Ionenpaare lassen sich erst durch dreimaliges Waschen mit je 20 ml EtOH/g Montmorillonit quantitativ ent-

fernen.

Bei den korrespondierenden Beidelliten wurde keine Intercalation beobachtet.

Tabelle 59: Molmassen und Analysen der 65°C HVgetr.
 $\{[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+}$ Montmorillonite

R	MM bezogen auf die Si ₄ O ₁₀ -Einheit	% N		% S	
		theor.	exp.	theor.	exp.
n-C ₈ H ₁₇	431,2	1,07	1,05	2,45	2,42
n-C ₁₀ H ₂₁	440,4	1,05	-	2,40	-
n-C ₁₂ H ₂₅	449,7	1,03	1,01	2,35	2,28
n-C ₁₄ H ₂₉	458,9	1,00	0,99	2,30	2,27
n-C ₁₆ H ₃₃	468,2	0,99	1,06	2,26	2,29
			* 1,32		* 3,13
n-C ₁₈ H ₃₇	477,5	0,97	0,97	2,21	2,20
			* 1,26		* 3,04
n-C ₂₀ H ₄₁	486,7	0,95	0,93	2,17	2,15
n-C ₂₂ H ₄₅	495,9	0,93		2,13	

* vor dem Auswaschen mit EtOH

Tabelle 60: Molmassen und Analysen der 65°C HVgetr.
 $\{[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+}$ Beidellite

R	MM bezogen auf die (Si,Al) ₄ O ₁₀ -Einheit	% N		% S	
		theor.	exp.	theor.	exp.
n-C ₈ H ₁₇	447,1	1,38	1,39	3,16	3,15
n-C ₁₀ H ₂₁	459,4	1,34	1,35	3,07	3,11
n-C ₁₂ H ₂₅	471,7	1,30	-	2,99	-
n-C ₁₄ H ₂₉	484,1	1,27	-	2,92	-
n-C ₁₆ H ₃₃	496,4	1,24	1,23	2,84	2,89
n-C ₁₈ H ₃₇	508,8	1,21	1,25	2,77	2,80
n-C ₂₀ H ₄₁	521,1	1,18	1,18	2,71	2,83

2.7.3.2 Aufbau von Metall-Mercaptid-Komplexen (V) im Schicht-zwischenraum von Montmorillonit

Alle Operationen wurden unter Stickstoff durchgeführt. Zu je einem Gramm bei 30°C im Hochvakuum getrocknetem 2-Mercaptoethyl-alkyldimethylammonium-Montmorillonit wurden unter Stickstoff 0,80 mmol Metall(II)acetat, gelöst in 25 ml Methanol, gegeben und zwei Tage bei RT geschüttelt. Dann wurde die Lösung vom Ton durch Druckfiltration abgetrennt, der Ton zweimal mit Methanol gewaschen und bei 30°C im Hochvakuum getrocknet.

2.7.3.3 Einführung von Metall-Mercaptid-Dikationen

Die nachfolgenden Operationen wurden unter Stickstoff durchgeführt. Je 1,00 mmol der kationischen Komplexe (V) wurden in 25 - 30 ml Methanol bzw. DMSO bei den Quecksilber- und Bleikomplexen (V) bzw. 1:1 Methanol/DMSO bei den Cadmiumkomplexen (V) gelöst und je 1,00 g bei 110°C getrockneter Na-Montmorillonit bzw. Beidellit zugegeben und drei bis vier Tage bei RT geschüttelt. Dann wurde die Lösung vom Ton durch Druckfiltration abgetrennt und der Ton zweimal mit Methanol bzw. bei DMSO als Lösungsmittel einmal mit DMSO und einmal mit Methanol gewaschen. Anschließend wurde dieser Ton bei 30°C im Hochvakuum getrocknet (bei DMSO als Lösungsmittel bei 65°C).

Tabelle 61: Molmassen und Analysen der 65°C (Pb) bzw. 30°C (Cu) HVgetr. $[M[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2]^{2+}$ Montmorillonite

M	R	MM bezogen auf die Si ₄ O ₁₀ -Einheit	% N		% S	
			theor.	exp.	theor.	exp.
Pb	-CH ₃	447,4	1,04	-	2,39	-
Pb	n-C ₈ H ₁₇	465,4	1,00	1,08	2,29	2,32
Pb	n-C ₁₀ H ₂₁	474,6	0,98	-	2,25	-
Cu	"	450,9	1,03	1,02	2,37	2,35
Pb	n-C ₁₂ H ₂₅	482,8	0,96	0,97	2,21	2,20
Cu	"	460,2	1,01	1,00	2,32	2,32
Pb	n-C ₁₄ H ₂₉	493,1	0,94	-	2,17	-
Cu	"	469,4	0,99	0,98	2,27	2,25
Pb	n-C ₁₆ H ₃₃	502,4	0,92	0,93	2,12	2,08
Cu	"	478,7	0,97	0,98	2,23	2,25
Pb	n-C ₁₈ H ₃₇	511,6	0,91	0,85	2,09	1,91
Cu	n-C ₂₀ H ₄₁	497,2	0,94	0,95	2,15	2,11
				*1,35		*2,81

* vor dem nochmaligen Auswaschen mit EtOH

2.7.3.4 Einführung von Tetra(mercapto-sulfido-metall)Dikationen

Zu je 1,00 g bei 110°C getrocknetem Na-Montmorillonit wurden 1,0 mmol $\{M_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_4\}^{2+}$ Cluster (M = Mn^{2+, 3+}, Fe^{2+, 3+}, Co^{2+, 3+}, V^{2+, 3+}; R = n-C₈H₁₇, n-C₁₀H₂₁, n-C₁₂H₂₅, n-C₁₄H₂₉, n-C₁₆H₃₃), gelöst in 30 ml absolutem Metha-

nol unter Stickstoff, angeboten und drei bis fünf Tage bei RT geschüttelt. Dann wurde die Lösung durch Druckfiltration abgetrennt und der Ton dreimal mit Methanol gewaschen. Anschließend wurde er bei 30°C im Hochvakuum getrocknet.

3. Umsetzung von Metall-Mercaptid-Montmorillonit-Komplexen (IX) mit Natriumsulfid bzw. Natriumhydrogensulfid

Eine methanolische Lösung von Natriumsulfid bzw. Natriumhydrogensulfid der Konzentration 0,02 mol/l wurde hergestellt und je 10 ml dieser Lösung zu 250 mg trockenem Montmorillonit (IX) gegeben. Nach drei bis fünf Tagen Schütteln bei RT wurde die Lösung durch Druckfiltration abgetrennt, der Montmorillonit dreimal mit Methanol gewaschen und bei 30°C im Hochvakuum getrocknet.

4. Herstellung von Tonfolien für Absorptionsspektren nach Meyer (1987)

Die Folien wurden durch Filtration des im gewünschten Lösungsmittel suspendierten Metall-Mercaptid-Montmorillonits bzw. Tetra(mercapto-sulfido-metall)Montmorillonits durch Membranfilter hergestellt. Anschließend wurden diese Folien in "Abziehbildtechnik" auf die Glasplättchen übertragen. Als Referenz wurden Folien von Natriummontmorillonit mit demselben Lösungsmittel verwendet. Die Folien wurden zwischen zwei Glasplättchen absorptionspektrometrisch untersucht; um Verdunstung des Lösungsmittels zu vermeiden, wurden die Ränder mit Parafilm abgedichtet. Außerdem wurden die Folien erst kurz vor der Messung präpariert. Die Foliendicke betrug etwa 5 - 10 µm.

F. Anhang

1. Kinetik: Es wurden jeweils 200 mg trockener Na-Montmorillonit mit 10 ml Lösung versetzt.

Tabelle 62: Eintausch von $\{[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{14}H_{29}]_2\}^{2+}$ (III) gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

t [h]	ml (III)	Konzentration von (III) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (III) eingetauscht pro g Montmorillonit	CEC [%]
0,25	10	19,8 $\cdot 10^{-3}$	1,0 $\cdot 10^{-2}$	1,9
0,5	10	19,5 "	2,5 "	4,8
1,0	10	18,5 "	7,5 "	14,3
2,0	10	16,8 "	16,0 "	30,5
4,0	10	15,0 "	25,5 "	47,6
6,0	10	14,0 "	30,0 "	57,1
8,0	10	13,0 "	35,0 "	66,7
24,0	10	9,7 "	51,5 "	98,1
28,0	10	9,6 "	52,0 "	99,0
32,0	10	9,5 "	52,5 "	100
48,0	10	9,5 "	52,5 "	100
52,0	10	9,5 "	52,5 "	100
74,0	10	9,5 "	52,5 "	100
80,0	10	9,5 "	52,5 "	100
100,0	10	9,5 "	52,5 "	100

Tabelle 63: Eintausch von $\{[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_8H_{17}]_2\}^{2+}$ (III) gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

t [h]	ml (III)	Konzentration von (III) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (III) eingetauscht pro g Montmorillonit	CEC [%]
0,25	10	19,5 $\cdot 10^{-3}$	2,5 $\cdot 10^{-2}$	4,8
0,5	10	19,0 "	5,0 "	9,5
1,0	10	18,0 "	10,0 "	19,0
2,0	10	16,0 "	20,0 "	38,0
4,0	10	14,5 "	27,5 "	52,4
6,0	10	13,5 "	32,5 "	61,9
8,0	10	12,7 "	36,5 "	69,5
24,0	10	9,6 "	52,0 "	99,0
28,0	10	9,5 ₆ "	52,2 "	99,5
32,0	10	9,5 "	52,5 "	100
48,0	10	9,5 "	52,5 "	100
52,0	10	9,5 "	52,5 "	100
74,0	10	9,5 "	52,5 "	100
80,0	10	9,5 "	52,5 "	100
100,0	10	9,5 "	52,5 "	100

Tabelle 64: Eintausch von $[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_3]_2^{2+}$ (III)
gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

t [h]	ml (III)	Konzentration von (III) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (III) einge- tauscht pro g Montmorillonit	CEC [%]
0,25	10	19,2 $\cdot 10^{-3}$	37,5 $\cdot 10^{-3}$	7,1
0,5	10	18,5 "	75,0 "	14,3
1,0	10	17,5 "	125,0 "	23,8
2,0	10	16,2 "	190,0 "	36,2
4,0	10	14,5 "	275,0 "	52,4
6,0	10	13,5 "	325,0 "	61,9
8,0	10	12,5 "	375,0 "	71,4
18,0	10	9,8 "	510,0 "	97,1
24,0	10	9,5 "	525,0 "	100
48,0	10	9,5 "	525,0 "	100
72,0	10	9,5 "	525,0 "	100

Tabelle 65: Eintausch von $[HS-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_8H_{17}]^+$ (IV)
gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

t [h]	ml (IV)	Konzentration von (IV) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (IV) einge- tauscht pro g Montmorillonit	CEC [%]
0,25	10	38,0 $\cdot 10^{-3}$	1,0 $\cdot 10^{-1}$	9,5
0,5	10	36,0 "	2,0 "	19,0
1,0	10	32,0 "	4,0 "	38,0
2,0	10	27,0 "	6,5 "	61,9
4,0	10	22,4 "	8,8 "	83,8
6,0	10	20,4 "	9,8 "	93,3
8,0	10	19,6 "	10,2 "	97,1
24,0	10	19,0 "	10,5 "	100
32,0	10	19,0 "	10,5 "	100
48,0	10	19,0 "	10,5 "	100

Tabelle 66: Eintausch von $[\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]^+$ (IV)
gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

t [h]	ml (IV)	Konzentration von (IV) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (IV) einge- tauscht pro g Montmorillonit	CEC [%]
0,25	10	38,5 $\cdot 10^{-3}$	7,5 $\cdot 10^{-2}$	7,1
0,5	10	37,6 "	12,0 "	11,4
1,0	10	35,8 "	21,0 "	20,0
2,0	10	31,7 "	41,5 "	39,5
4,0	10	28,6 "	57,0 "	54,3
6,0	10	26,4 "	68,0 "	64,8
8,0	10	25,0 "	75,0 "	71,4
24,0	10	19,2 "	104,0 "	99,0
32,0	10	19,0 "	105,0 "	100
48,0	10	19,0 "	105,0 "	100

Tabelle 67: Eintausch von $\{\text{Co}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]_2\}^{2+}$ (V)
gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

t [h]	ml (V)	Konzentration von (V) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (V) einge- tauscht pro g Montmorillonit	CEC [%]
0,25	10	19,8 $\cdot 10^{-3}$	0,9 $\cdot 10^{-2}$	1,9
0,5	10	19,6 "	1,8 "	3,8
1,0	10	19,0 "	5,0 "	9,5
2,0	10	18,5 "	7,5 "	16,2
4,0	10	17,0 "	15,0 "	28,6
6,0	10	16,0 "	20,0 "	38,1
8,0	10	15,0 "	21,0 "	47,6
24,0	10	12,5 "	37,5 "	79,0
28,0	10	12,2 "	39,0 "	81,9
32,0	10	12,0 "	40,0 "	83,8
46,0	10	10,2 "	49,0 "	93,3
50,0	10	10,0 "	50,0 "	95,2
70,0	10	9,5 "	52,5 "	100
74,0	10	9,5 "	52,5 "	100
100,0	10	9,5 "	52,5 "	100

Tabelle 68: Eintausch von $\{\text{Cu}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{14}\text{H}_{29}]_2\}^{2+}$ (V) gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

t [h]	ml (V)	Konzentration von (V) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (V) eingetauscht pro g Montmorillonit	CEC [%]
0,25	10	$19,7 \cdot 10^{-3}$	$12,5 \cdot 10^{-3}$	2,4
0,5	10	19,5 "	25,0 "	4,8
1,0	10	19,0 "	50,0 "	9,5
2,0	10	18,3 "	87,5 "	16,7
4,0	10	17,0 "	150,0 "	28,6
6,0	10	16,0 "	200,0 "	38,1
8,0	10	15,0 "	250,0 "	47,6
24,0	10	11,7 "	413,5 "	78,8
28,0	10	11,4 "	429,5 "	81,8
32,0	10	11,2 "	440,0 "	83,9
48,0	10	10,1 _s "	491,0 "	93,5
52,0	10	10,1 "	492,5 "	93,8
74,0	10	9,5 "	525,0 "	100
80,0	10	9,5 "	525,0 "	100
100,0	10	9,5 "	525,0 "	100

Tabelle 69: Eintausch von $\{\text{Hg}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}]_2\}^{2+}$ (V) gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

t [h]	ml (V)	Konzentration von (V) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (V) eingetauscht pro g Montmorillonit	CEC [%]
0,25	10	$19,7_s \cdot 10^{-3}$	$12,0 \cdot 10^{-3}$	2,3
0,5	10	19,5 ₂ "	24,0 "	4,6
1,0	10	19,3 "	48,5 "	9,2
2,0	10	18,2 "	90,0 "	16,7
4,0	10	17,0 "	150,0 "	28,6
6,0	10	16,1 "	197,0 "	37,5
8,0	10	15,1 "	245,0 "	46,7
24,0	10	11,8 "	411,2 "	78,4
28,0	10	11,4 "	430,0 "	81,6
32,0	10	11,2 "	440,0 "	83,9
48,0	10	10,2 "	490,0 "	93,3
52,0	10	10,1 "	495,0 "	94,3
74,0	10	9,5 "	525,0 "	100
80,0	10	9,5 "	525,0 "	100
100,0	10	9,5 "	525,0 "	100

Tabelle 70: Eintausch von $\{\text{Pb}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]_2\}^{2+}$ (V) gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

t [h]	ml (V)	Konzentration von (V) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (V) eingetauscht pro g Montmorillonit	CEC [%]
0,25	10	19,8 $\cdot 10^{-3}$	12,5 $\cdot 10^{-3}$	1,4
0,5	10	19,6 "	17,5 "	3,3
1,0	10	19,0 "	45,0 "	8,6
2,0	10	18,3 "	82,5 "	15,7
4,0	10	17,1 "	145,0 "	27,6
6,0	10	16,1 "	185,0 "	37,1
8,0	10	15,1 "	245,0 "	46,7
24,0	10	11,8 "	410,0 "	78,1
28,0	10	11,5 "	425,0 "	80,5
32,0	10	11,4 "	430,0 "	81,9
46,0	10	10,3 "	485,0 "	92,4
50,0	10	10,0 "	490,0 "	93,3
70,0	10	9,5 "	525,0 "	100
74,0	10	9,5 "	525,0 "	100
100,0	10	9,5 "	525,0 "	100

Tabelle 71: Eintausch von $\{\text{Cd}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}]_2\}^{2+}$ (V) gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

t [h]	ml (V)	Konzentration von (V) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (V) eingetauscht pro g Montmorillonit	CEC [%]
0,25	10	19,7 $\cdot 10^{-3}$	12,5 $\cdot 10^{-3}$	2,4
0,5	10	19,5 "	25,0 "	4,8
1,0	10	19,0 "	50,0 "	9,5
2,0	10	18,2 "	90,0 "	17,1
4,0	10	17,0 "	150,0 "	28,6
6,0	10	16,0 "	200,0 "	38,1
8,0	10	15,0 "	250,0 "	47,6
24,0	10	11,7 "	415,0 "	79,0
28,0	10	11,4 "	430,0 "	81,9
32,0	10	11,2 "	440,0 "	83,9
48,0	10	10,2 "	490,0 "	93,3
52,0	10	10,1 "	495,0 "	94,3
74,0	10	9,5 "	525,0 "	100
80,0	10	9,5 "	525,0 "	100
100,0	10	9,5 "	525,0 "	100

Tabelle 72: Eintausch von $\{\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{14}\text{H}_{29}]_4\}^{2+}$ (VI) gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

t [h]	ml (VI)	Konzentration von (VI) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (VI) eingetauscht pro g Montmorillonit	CEC [%]
0,25	10	$19,7 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	2,3
0,5	10	19,5 "	2,5 "	4,7
1,0	10	19,0 "	4,8 "	9,1
2,0	10	18,3 "	8,3 "	15,8
4,0	10	17,2 "	14,0 "	26,7
6,0	10	16,2 "	19,0 "	36,2
8,0	10	15,2 "	24,0 "	45,7
24,0	10	11,6 "	42,0 "	80,0
28,0	10	11,3 "	43,5 "	82,8
32,0	10	11,0 "	45,0 "	85,7
48,0	10	10,0 "	50,0 "	95,2
54,0	10	9,9 "	50,5 "	96,2
74,0	10	9,5 "	52,5 "	100
80,0	10	9,5 "	52,5 "	100
100,0	10	9,5 "	52,5 "	100

Tabelle 73: Eintausch von $\{\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{10}\text{H}_{21}]_4\}^{2+}$ (VI) gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

t [h]	ml (VI)	Konzentration von (VI) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (VI) eingetauscht pro g Montmorillonit	CEC [%]
0,25	10	$19,7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	2,8
0,5	10	19,4 "	2,6 "	4,9
1,0	10	18,9 "	5,4 "	10,3
2,0	10	18,2 "	9,0 "	17,1
4,0	10	17,0 "	15,0 "	28,6
6,0	10	16,0 "	20,0 "	38,1
8,0	10	15,0 "	25,0 "	47,6
24,0	10	11,6 "	42,0 "	80,6
28,0	10	11,4 "	43,0 "	81,9
32,0	10	11,2 "	44,0 "	83,8
48,0	10	9,9 "	50,2 "	95,6
54,0	10	9,8 "	51,0 "	97,1
74,0	10	9,5 "	52,5 "	100
80,0	10	9,5 "	52,5 "	100
100,0	10	9,5 "	52,5 "	100

Tabelle 74: Eintausch von $\{Mn_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{12}H_{25}]_4\}^{4+}$ (VI) gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

t [h]	ml (VI)	Konzentration von (VI) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (VI) einge- tauscht pro g Montmorillonit	CEC [%]
0,25	10	39,9 $\cdot 10^{-3}$	5,0 $\cdot 10^{-3}$	1,9
0,5	10	39,2 "	10,0 "	3,8
1,0	10	38,0 "	25,0 "	9,5
2,0	10	36,8 "	40,0 "	15,2
4,0	10	34,2 "	72,5 "	27,6
6,0	10	32,2 "	97,5 "	37,1
8,0	10	30,2 "	122,5 "	46,7
24,0	10	23,0 "	212,5 "	80,9
27,0	10	22,4 "	220,0 "	83,8
32,0	10	21,6 "	230,0 "	87,6
48,0	10	20,0 "	250,0 "	95,2
54,0	10	19,6 "	255,0 "	97,1
74,0	10	19,0 "	262,5 "	100
80,0	10	19,0 "	262,5 "	100
100,0	10	19,0 "	262,5 "	100

Tabelle 75: Eintausch von $\{Co_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{14}H_{29}]_4\}^{4+}$ (VI) gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

t [h]	ml (VI)	Konzentration von (VI) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (VI) einge- tauscht pro g Montmorillonit	CEC [%]
0,25	10	39,8 $\cdot 10^{-3}$	2,5 $\cdot 10^{-3}$	1,0
0,5	10	39,4 "	7,5 "	2,8
1,0	10	38,4 "	20,0 "	7,6
2,0	10	37,4 "	32,5 "	12,4
4,0	10	35,2 "	60,0 "	22,9
6,0	10	33,2 "	85,0 "	32,4
8,0	10	31,2 "	110,0 "	41,9
24,0	10	24,0 "	200,0 "	76,2
28,0	10	23,2 "	210,0 "	80,0
32,0	10	22,4 "	220,0 "	83,8
48,0	10	20,4 "	245,0 "	93,3
54,0	10	20,0 "	250,0 "	95,2
74,0	10	19,0 "	262,5 "	100
80,0	10	19,0 "	262,5 "	100
100,0	10	19,0 "	262,5 "	100

Isothermen:

Es wurden jeweils 200 mg trockener Na-Montmorillonit mit 10 ml Lösung versetzt.

Tabelle 76: Eintausch von $\{[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_3]_2\}^{2+}$ (III) gegen die Natriumionen in Na-Montmorillonit

Ausgangs- konzentra- tion [mol/l]	ml (III)	Endkonzentration von (III) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (III) eingetauscht pro g Mont- morillonit	CEC [%]
2,0 · 10 ⁻³	10	0,5 · 10 ⁻³	7,5 · 10 ⁻²	14,3
4,0 "	10	1,0 "	15,0 "	28,6
7,0 "	10	1,2 "	29,0 "	55,2
9,0 "	10	1,3 "	38,5 "	73,3
11,0 "	10	1,7 "	46,5 "	88,6
12,0 "	10	2,1 "	49,5 "	94,3
13,0 "	10	2,8 "	51,0 "	97,1
14,0 "	10	3,6 "	52,0 "	99,1
16,0 "	10	5,5 "	52,5 "	100
18,0 "	10	7,5 "	52,5 "	100
20,0 "	10	9,5 "	52,5 "	100
22,0 "	10	11,5 "	52,5 "	100
24,0 "	10	13,5 "	52,5 "	100

Tabelle 77: Eintausch von $\{[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{12}H_{25}]_2\}^{2+}$ (III) gegen die Natriumionen in Na-Montmorillonit

Ausgangs- konzentra- tion [mol/l]	ml (III)	Endkonzentration von (III) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (III) eingetauscht pro g Mont- morillonit	CEC [%]
4,0 · 10 ⁻³	10	1,8 · 10 ⁻³	11,0 · 10 ⁻²	21,0
7,0 "	10	2,2 "	24,0 "	45,7
9,0 "	10	2,4 "	33,0 "	62,8
11,0 "	10	2,7 "	41,5 "	79,0
12,0 "	10	3,0 "	45,0 "	86,2
13,0 "	10	3,6 "	47,0 "	89,5
14,0 "	10	4,0 "	50,0 "	95,2
16,0 "	10	5,6 "	52,0 "	99,1
18,0 "	10	7,5 "	52,5 "	100
20,0 "	10	9,5 "	52,5 "	100
22,0 "	10	11,5 "	52,5 "	100
24,0 "	10	13,5 "	52,5 "	100

Tabelle 78: Eintausch von $[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{16}H_{33}]_2^{2+}$ (III) gegen die Natriumionen in Na-Montmorillonit

Ausgangs- konzentra- tion [mol/l]	ml (III)	Endkonzentration von (III) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (III) ein- getauscht pro g Mont- morillonit	CEC [%]
4,0 · 10 ⁻³	10	1,8 · 10 ⁻³	11,0 · 10 ⁻²	21,0
7,0 "	10	2,1 "	24,5 "	46,7
9,0 "	10	3,3 "	28,5 "	54,3
12,0 "	10	4,4 ₂ "	37,9 "	72,2
14,0 "	10	4,6 "	48,0 "	91,4
16,0 "	10	5,0 "	55,0 "	104,8
18,0 "	10	5,4 "	63,0 "	120,0
20,0 "	10	6,0 "	70,0 "	133,3
24,0 "	10	8,4 "	78,0 "	148,6
28,0 "	10	12,4 "	78,0 "	148,6

Tabelle 79: Eintausch von $[HS-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_8H_{17}]^+$ (IV) gegen die Na⁺-Ionen in Na-Montmorillonit

Ausgangs- konzentra- tion [mol/l]	ml (IV)	Endkonzentration von (IV) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (IV) ein- getauscht pro g Montmorillo- nit	CEC [%]
0,6 · 10 ⁻²	10	0,6 · 10 ⁻³	2,7 · 10 ⁻¹	25,7
1,2 "	10	1,8 "	5,1 "	48,6
1,8 "	10	2,6 "	7,7 "	73,3
2,2 "	10	3,4 "	9,3 "	88,6
2,6 "	10	5,6 "	10,2 "	97,1
3,0 "	10	9,2 "	10,4 "	99,1
3,4 "	10	13,0 "	10,5 "	100
3,6 "	10	15,0 "	10,5 "	100
4,0 "	10	19,0 "	10,5 "	100
4,4 "	10	23,0 "	10,5 "	100

Tabelle 80: Eintausch von $[\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]^+$ (IV)
gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

Ausgangs- konzentra- tion [mol/l]	ml (IV)	Endkonzentration von (IV) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (IV) ein- getauscht pro g Montmorillo- nit	CEC [%]
0,6 $\cdot 10^{-2}$	10	1,0 $\cdot 10^{-3}$	2,5 $\cdot 10^{-1}$	23,8
1,2 "	10	2,4 "	4,8 "	45,7
1,8 "	10	3,4 "	7,3 "	69,5
2,2 "	10	4,2 "	8,9 "	84,8
2,6 "	10	6,0 "	10,0 "	95,2
3,0 "	10	9,6 "	10,2 "	97,1
3,4 "	10	13,0 "	10,5 "	100
3,6 "	10	15,0 "	10,5 "	100
4,0 "	10	19,0 "	10,5 "	100
4,4 "	10	23,0 "	10,5 "	100

Tabelle 81: Eintausch von $[\text{Cu}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{14}\text{H}_{29}]_2]^{2+}$
(V) gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

Ausgangs- konzentra- tion [mol/l]	ml (V)	Endkonzentration von (V) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (V) einge- tauscht pro g Montmorillonit	CEC [%]
0,2 $\cdot 10^{-2}$	10	1,2 $\cdot 10^{-3}$	4,0 $\cdot 10^{-2}$	7,6
0,4 "	10	2,0 "	10,0 "	19,0
0,6 "	10	2,8 "	16,0 "	30,5
0,8 "	10	3,7 "	21,5 "	41,0
1,0 "	10	4,5 "	27,5 "	52,4
1,2 "	10	5,0 "	35,0 "	66,7
1,4 "	10	5,8 "	41,0 "	78,1
1,6 "	10	6,1 "	49,5 "	94,3
1,8 "	10	7,5 "	52,5 "	100
2,0 "	10	9,5 "	52,5 "	100
2,2 "	10	11,5 "	52,5 "	100

Tabelle 82: Eintausch von $\{\text{Co}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]_2\}^{2+}$
(V) gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

Ausgangs- konzentra- tion [mol/l]	ml (V)	Endkonzentration von (V) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (V) einge- tauscht pro g Montmorillonit	CEC [%]
0,2 $\cdot 10^{-2}$	10	1,3 $\cdot 10^{-3}$	3,5 $\cdot 10^{-2}$	6,7
0,4 "	10	2,2 "	9,0 "	17,1
0,6 "	10	2,8 "	16,0 "	30,5
0,8 "	10	3,4 "	23,0 "	43,8
1,0 "	10	3,8 "	31,5 "	59,0
1,2 "	10	4,3 "	38,5 "	73,4
1,4 "	10	4,9 "	45,5 "	86,7
1,6 "	10	6,1 "	49,5 "	94,3
1,8 "	10	7,5 "	52,5 "	100
2,0 "	10	9,5 "	52,5 "	100
2,2 "	10	11,5 "	52,5 "	100

Tabelle 83: Eintausch von $\{\text{Cd}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]_2\}^{2+}$ (V)
gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

Ausgangs- konzentra- tion [mol/l]	ml (V)	Endkonzentration von (V) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (V) einge- tauscht pro g Montmorillonit	CEC [%]
0,2 $\cdot 10^{-2}$	10	1,5 $\cdot 10^{-3}$	2,5 $\cdot 10^{-2}$	4,8
0,4 "	10	3,0 "	5,0 "	9,5
0,6 "	10	4,5 "	7,5 "	14,3
0,8 "	10	5,0 "	15,0 "	28,6
1,0 "	10	5,5 "	22,5 "	42,8
1,2 "	10	6,0 "	30,0 "	57,1
1,4 "	10	6,5 "	37,5 "	71,4
1,6 "	10	7,0 "	45,0 "	85,7
1,8 "	10	8,0 "	50,0 "	95,2
2,0 "	10	9,5 "	52,5 "	100
2,2 "	10	11,5 "	52,5 "	100

Tabelle 84: Eintausch von $\{ \text{Hg}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{14}\text{H}_{29}]_2 \}^{2+}$ (V)
gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

Ausgangs- konzentra- tion [mol/l]	ml (V)	Endkonzentration von (V) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (V) einge- tauscht pro g Montmorillonit	CEC [%]
0,2 · 10 ⁻²	10	1,4 · 10 ⁻³	3,0 · 10 ⁻²	5,7
0,4 "	10	2,3 "	8,5 "	16,2
0,6 "	10	3,0 "	15,0 "	28,6
0,8 "	10	3,9 "	20,5 "	37,1
1,0 "	10	4,5 "	27,5 "	52,4
1,2 "	10	5,6 "	32,0 "	61,0
1,4 "	10	6,1 "	39,5 "	75,2
1,6 "	10	6,8 "	46,0 "	87,6
1,8 "	10	8,0 "	50,0 "	95,2
2,0 "	10	9,5 "	52,5 "	100
2,2 "	10	11,5 "	52,5 "	100

Tabelle 85: Eintausch von $\{ \text{Pb}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]_2 \}^{2+}$ (V)
gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

Ausgangs- konzentra- tion [mol/l]	ml (V)	Endkonzentration von (V) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (V) einge- tauscht pro g Montmorillonit	CEC [%]
0,2 · 10 ⁻²	10	1,4 · 10 ⁻³	3,0 · 10 ⁻²	5,7
0,4 "	10	2,4 "	8,0 "	15,2
0,6 "	10	3,1 "	14,5 "	27,6
0,8 "	10	3,9 "	20,0 "	39,0
1,0 "	10	4,4 "	28,0 "	53,3
1,2 "	10	5,1 "	34,5 "	65,7
1,4 "	10	6,0 "	40,0 "	76,2
1,6 "	10	6,9 "	45,5 "	86,7
1,8 "	10	8,0 "	50,0 "	95,2
2,0 "	10	9,5 "	52,5 "	100
2,2 "	10	11,5 "	52,5 "	100

Tabelle 86: Eintausch von $\{\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}]_4\}^{2+}$ (VI) gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

Ausgangs- konzentra- tion [mol/l]	ml (VI)	Endkonzentration von (VI) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (VI) ein- getauscht pro g Montmorillo- nit	CEC [%]
0,2 · 10 ⁻²	10	0,5 · 10 ⁻³	7,5 · 10 ⁻²	14,3
0,4 "	10	1,5 "	12,5 "	23,8
0,6 "	10	2,6 "	17,0 "	32,4
0,8 "	10	3,4 "	23,0 "	43,8
1,0 "	10	3,8 "	31,0 "	59,0
1,2 "	10	4,2 "	39,0 "	74,3
1,4 "	10	4,8 "	46,0 "	87,6
1,6 "	10	6,0 "	50,0 "	95,2
1,8 "	10	7,5 "	52,5 "	100
2,0 "	10	9,5 "	52,5 "	100
2,2 "	10	11,5 "	52,5 "	100

Tabelle 87: Eintausch von $\{\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{14}\text{H}_{29}]_4\}^{2+}$ (VI) gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

Ausgangs- konzentra- tion [mol/l]	ml (VI)	Endkonzentration von (VI) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (VI) einge- tauscht pro g Montmorillonit	CEC [%]
0,2 · 10 ⁻²	10	0,6 · 10 ⁻³	7,0 · 10 ⁻²	13,3
0,4 "	10	1,5 "	12,5 "	23,8
0,6 "	10	2,4 "	18,0 "	34,3
0,8 "	10	3,3 "	23,5 "	44,8
1,0 "	10	3,8 "	31,0 "	59,0
1,2 "	10	4,2 "	39,0 "	74,3
1,4 "	10	4,8 "	46,0 "	87,6
1,6 "	10	6,0 "	50,0 "	95,2
1,8 "	10	7,5 "	52,5 "	100
2,0 "	10	9,5 "	52,5 "	100
2,2 "	10	11,5 "	52,5 "	100

Tabelle 88: Eintausch von $\{\text{Fe}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]_4\}^{2+}$ (VI) gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

Ausgangs- konzentra- tion [mol/l]	ml (VI)	Endkonzentration von (VI) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (VI) einge- tauscht pro g Montmorillonit	CEC [%]
0,2 · 10 ⁻²	10	0,7 · 10 ⁻³	6,5 · 10 ⁻²	12,4
0,4 "	10	1,6 "	12,0 "	22,9
0,6 "	10	2,6 "	17,0 "	32,4
0,8 "	10	3,5 "	22,5 "	42,8
1,0 "	10	3,9 "	30,5 "	58,1
1,2 "	10	4,3 "	38,5 "	73,3
1,4 "	10	4,9 "	45,5 "	86,7
1,6 "	10	6,1 "	49,5 "	94,3
1,8 "	10	7,5 "	52,5 "	100
2,0 "	10	9,5 "	52,5 "	100
2,2 "	10	11,5 "	52,5 "	100

Tabelle 89: Eintausch von $\{\text{Mn}_4\text{S}_4[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{14}\text{H}_{29}]_4\}^{4+}$ (VI) gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

Ausgangs- konzentra- tion [mol/l]	ml (VI)	Endkonzentration von (VI) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (VI) einge- tauscht pro g Montmorillonit	CEC [%]
0,2 · 10 ⁻²	10	1,0 · 10 ⁻³	37,5 · 10 ⁻³	14,3
0,4 "	10	3,0 "	62,5 "	23,8
0,6 "	10	5,0 "	87,5 "	33,3
0,8 "	10	6,8 "	115,0 "	43,8
1,0 "	10	7,6 "	155,0 "	59,0
1,2 "	10	8,4 "	195,0 "	74,3
1,4 "	10	9,6 "	230,0 "	87,6
1,6 "	10	12,0 "	250,0 "	95,2
1,8 "	10	15,0 "	262,5 "	100
2,0 "	10	19,0 "	262,5 "	100
2,2 "	10	23,0 "	262,5 "	100

Tabelle 90: Eintausch von $\{Co_4S_4[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{16}H_{33}]_4\}^{2+}$ (VI) gegen die Na^+ -Ionen in Na-Montmorillonit

Ausgangs- konzentra- tion [mol/l]	ml (VI)	Endkonzentration von (VI) in der überstehenden Lösung [mol/l]	mmol (VI) einge- tauscht pro g Montmorillonit	CEC [%]
0,2 · 10 ⁻²	10	0,6 · 10 ⁻³	7,0 · 10 ⁻²	13,3
0,4 "	10	1,5 "	12,5 "	23,8
0,6 "	10	2,4 "	18,0 "	34,3
0,8 "	10	3,4 "	23,0 "	43,8
1,0 "	10	3,8 "	31,0 "	59,0
1,2 "	10	4,2 "	39,0 "	74,3
1,4 "	10	4,8 "	46,0 "	87,6
1,6 "	10	6,0 "	50,0 "	95,2
1,8 "	10	7,5 "	52,5 "	100
2,0 "	10	9,5 "	52,5 "	100
2,2 "	10	11,5 "	52,5 "	100

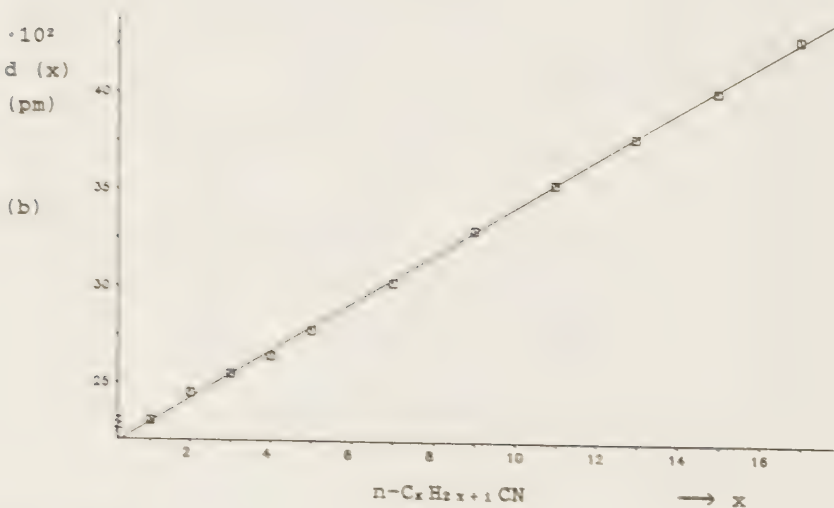
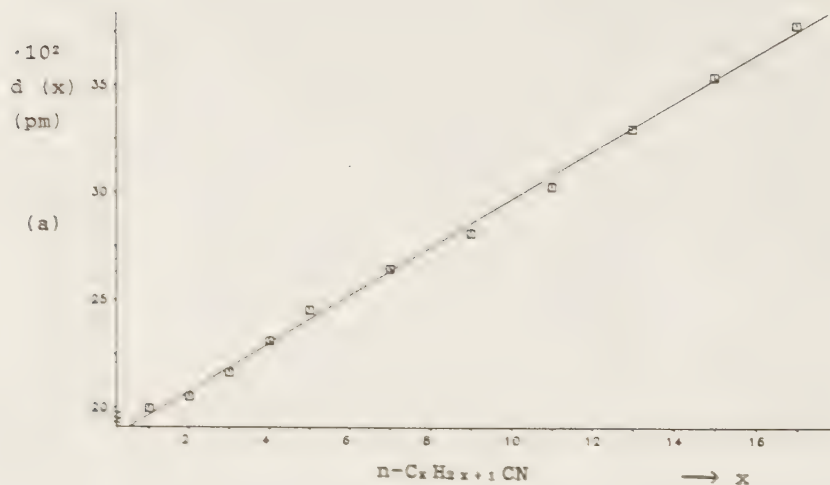


Abb. 66: Schichtabstandszunahme von

$[Hg(S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R)_2]$ (Montmorillonit) mit Zunahme
 der Zahl der C-Atome x in der n -Alkylkette der Nitrile
 (a): $R = -CH_3$ $a = 111$ pm $b = 1855$ pm $r^2 = 0,9973$
 (b): $R = n-C_{10}H_{21}$ $a = 123$ pm $b = 2179$ pm $r^2 = 0,9994$

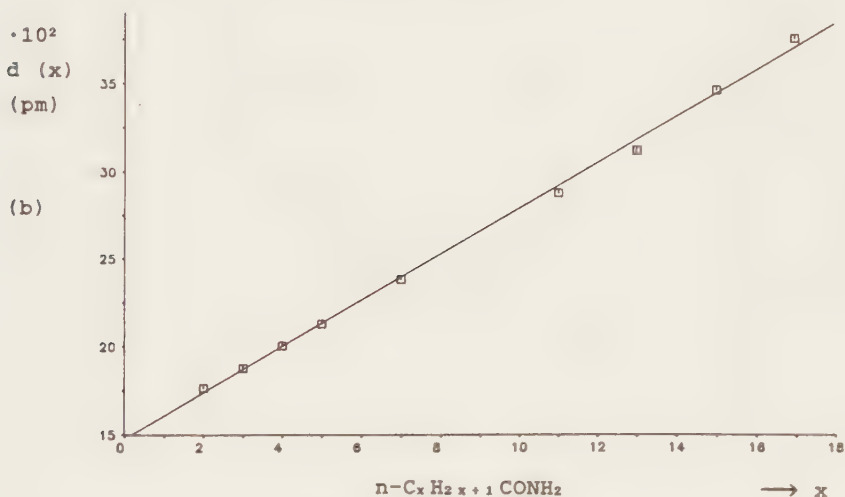
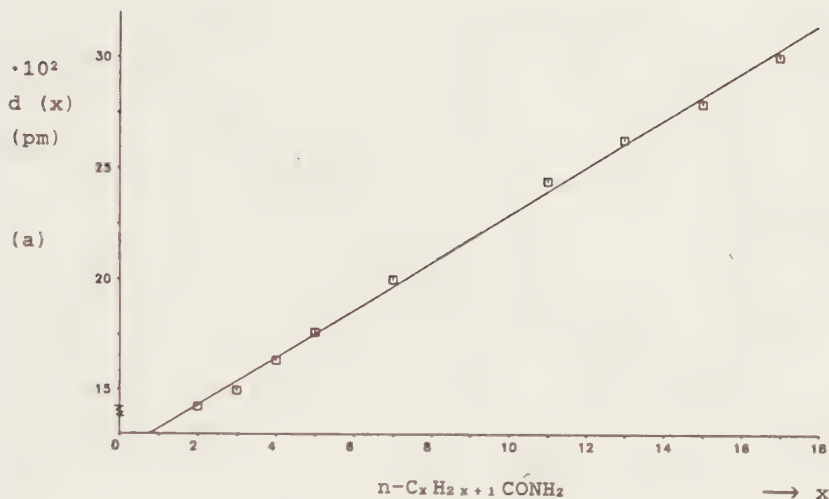


Abb. 67: Schichtabstandszunahme von

$\{Hg[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ {Montmorillonit} mit Zunahme
 der Zahl der C-Atome x in der n-Alkylk. der Säureamide
 (a): R = $-CH_3$ a = 108 pm b = 1215 pm $r^2 = 0,9974$
 (b): R = $n-C_{10}H_{21}$ a = 132 pm b = 1475 pm $r^2 = 0,9978$

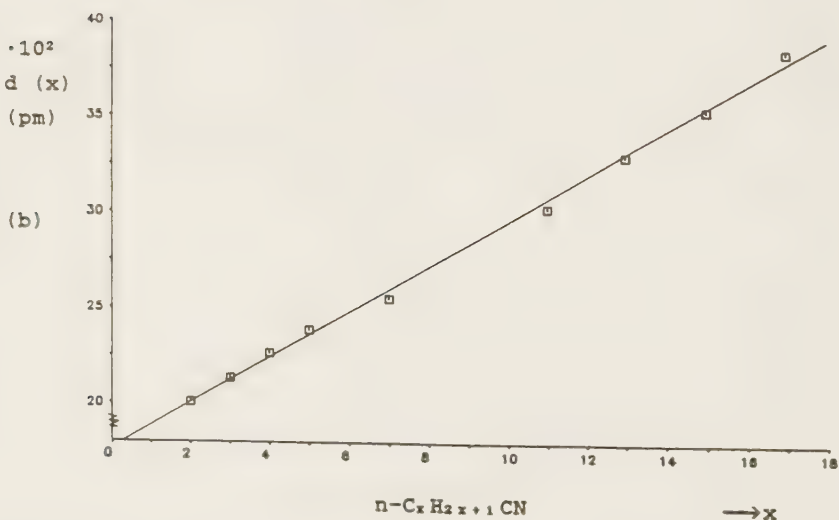
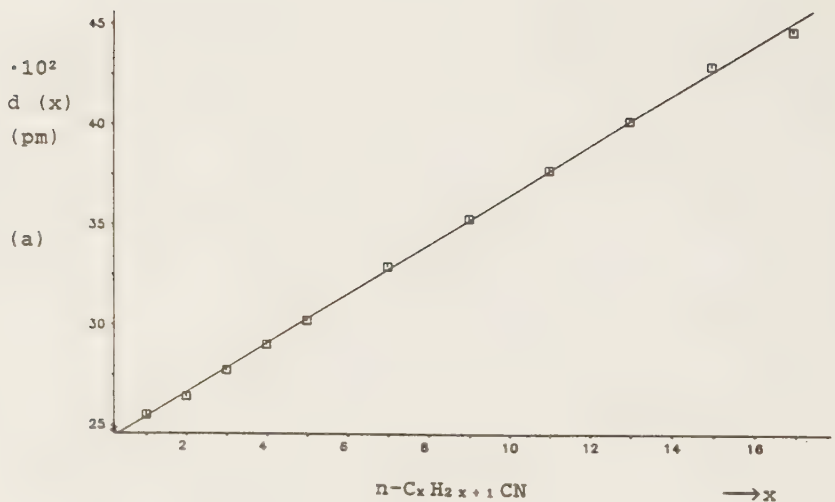


Abb. 68: Schichtabstandszunahme von

$\{Hg[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ {Montmorillonit} mit Zunahme
der Zahl der C-Atome x in der n -Alkylkette der Nitrile
(a): $R = n-C_{12}H_{25}$ $a = 122$ pm $b = 2419$ pm $r^2 = 0,9991$
(b): $R = n-C_{14}H_{29}$ $a = 119$ pm $b = 2681$ pm $r^2 = 0,9978$

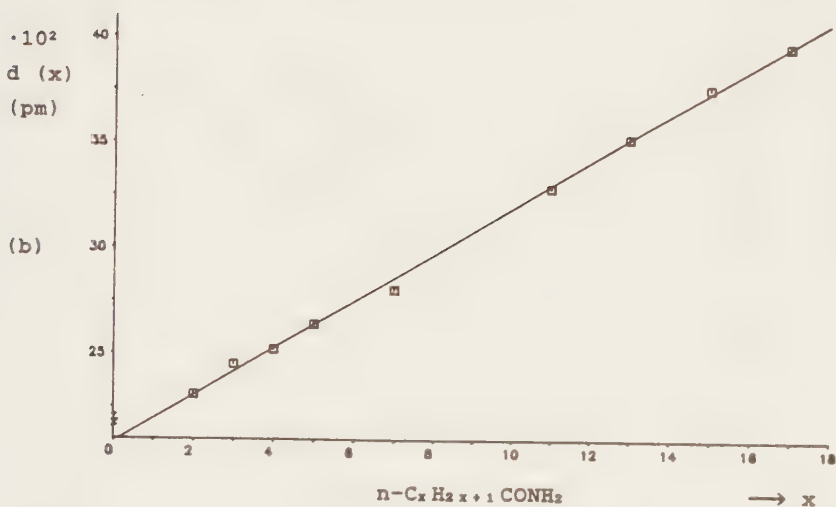
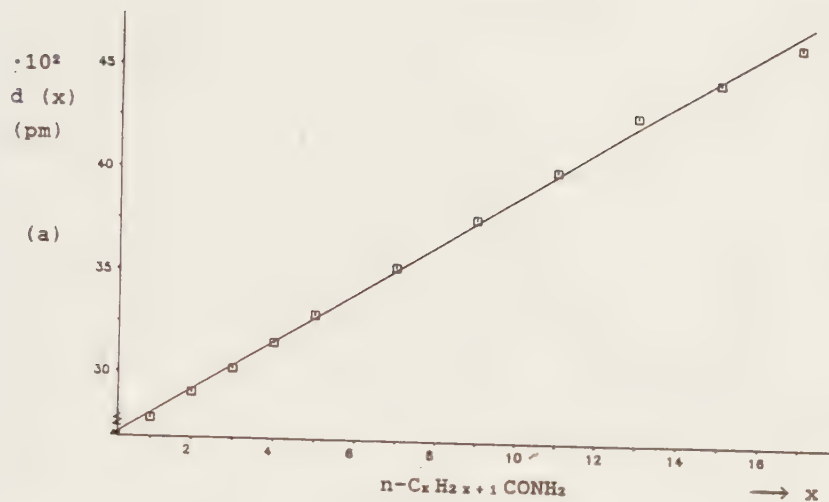


Abb. 69: Schichtabstandszunahme von

$\{Hg[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ (Montmorillonit) mit Zunahme der Zahl der C-Atome x in der n -Alkylk. der Säureamide
 (a): $R = n-C_{12}H_{25}$ $a = 119$ pm $b = 1767$ pm $r^2 = 0,9973$
 (b): $R = n-C_{14}H_{29}$ $a = 111$ pm $b = 2084$ pm $r^2 = 0,9984$

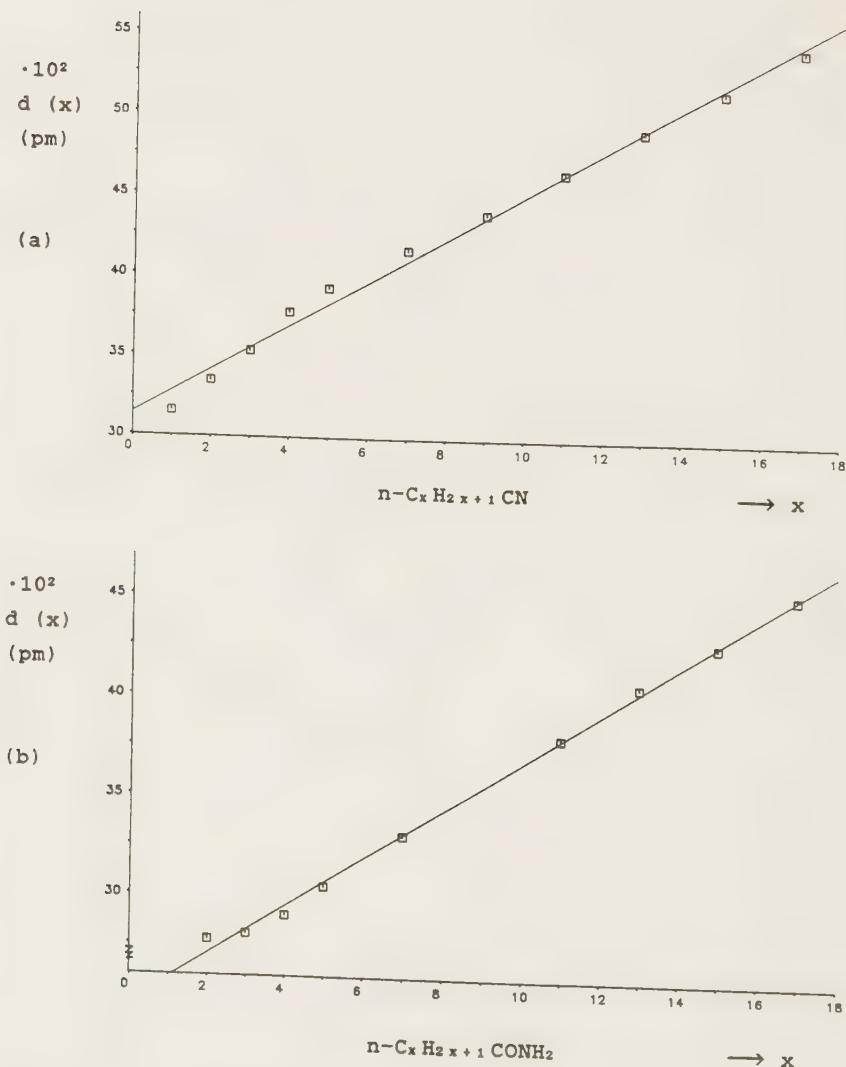


Abb. 70: Schichtabstandszunahme von
 $\{Hg[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 C_{18}H_{37}]_2\}$ (Montmorillonit) mit
 Zunahme der Zahl der C-Atome x in der n -Alkylkette
 (a): der Nitrile $a = 136$ pm $b = 3140$ pm $r^2 = 0,9917$
 (b): der Säureamide $a = 122$ pm $b = 2464$ pm $r^2 = 0,9976$

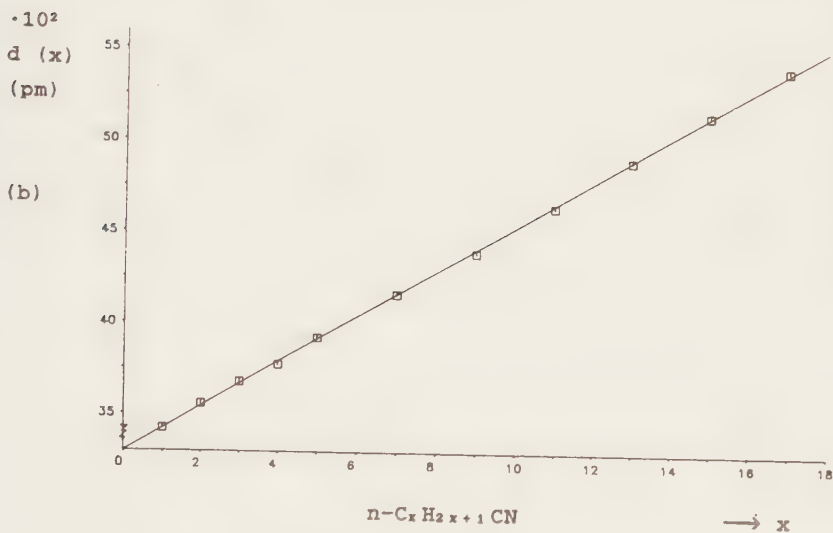
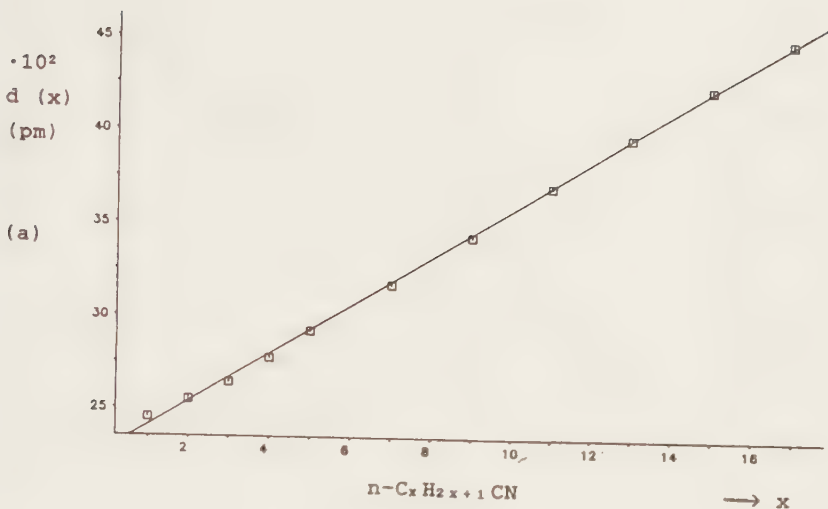


Abb. 71: Schichtabstandszunahme von

$\{Hg[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ (Beidellit) mit Zunahme
 der Zahl der C-Atome x in der n -Alkylkette der Nitrile
 (a): $R = n-C_{10}H_{21}$ $a = 130$ pm $b = 2278$ pm $r^2 = 0,9992$
 (b): $R = n-C_{16}H_{33}$ $a = 124$ pm $b = 3298$ pm $r^2 = 0,9997$

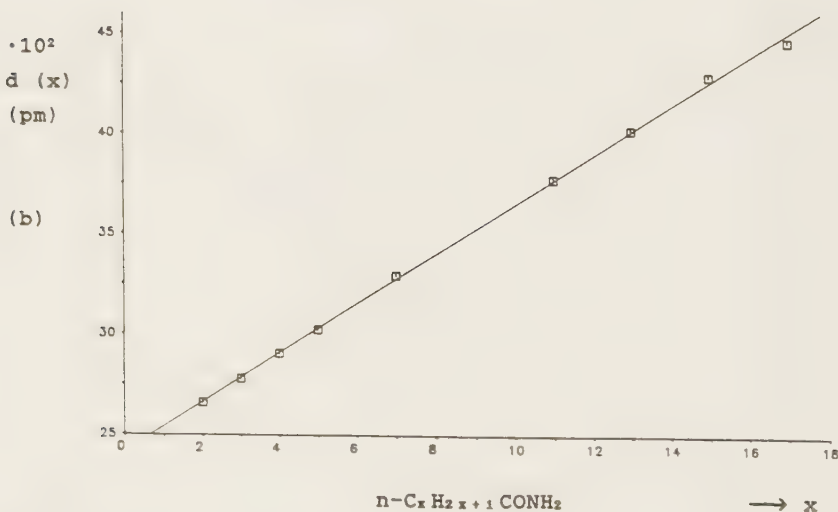
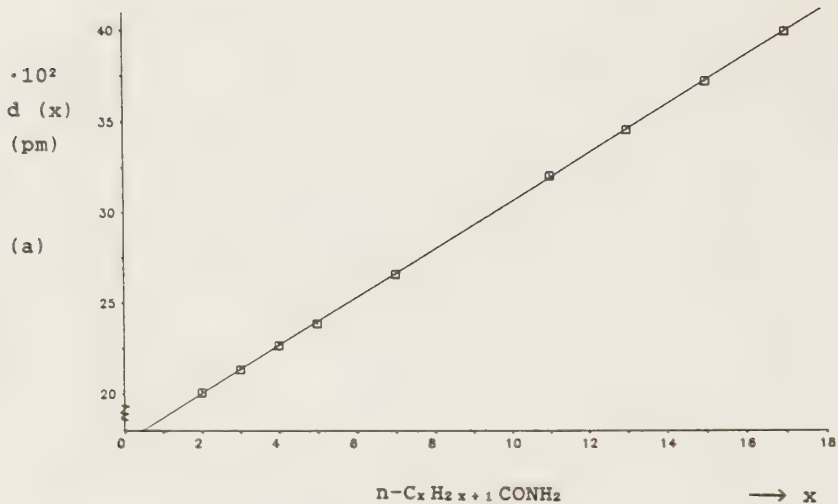


Abb. 72: Schichtabstandszunahme von

$\{Hg[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ {Beidellit} mit Zunahme
der Zahl der C-Atome x in der n -Alkylk. der Säureamide
(a): $R = n-C_{10}H_{21}$ $a = 131$ pm $b = 1739$ pm $r^2 = 0,9999$
(b): $R = n-C_{16}H_{33}$ $a = 122$ pm $b = 2419$ pm $r^2 = 0,9991$

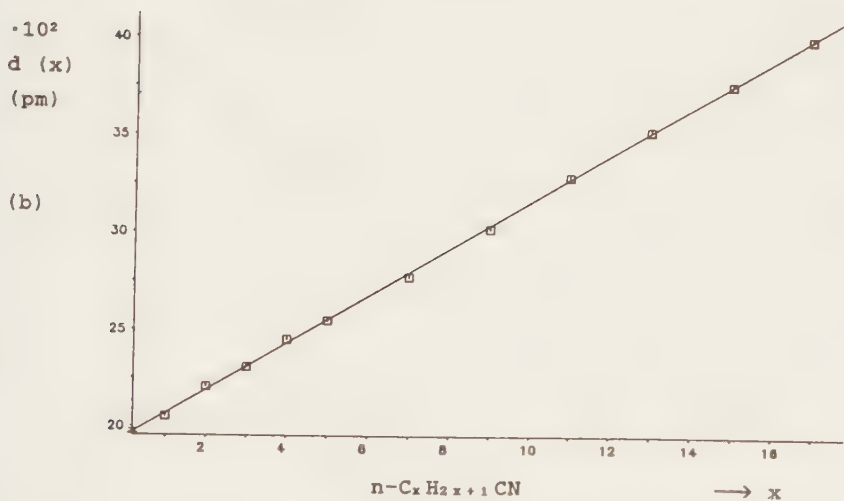
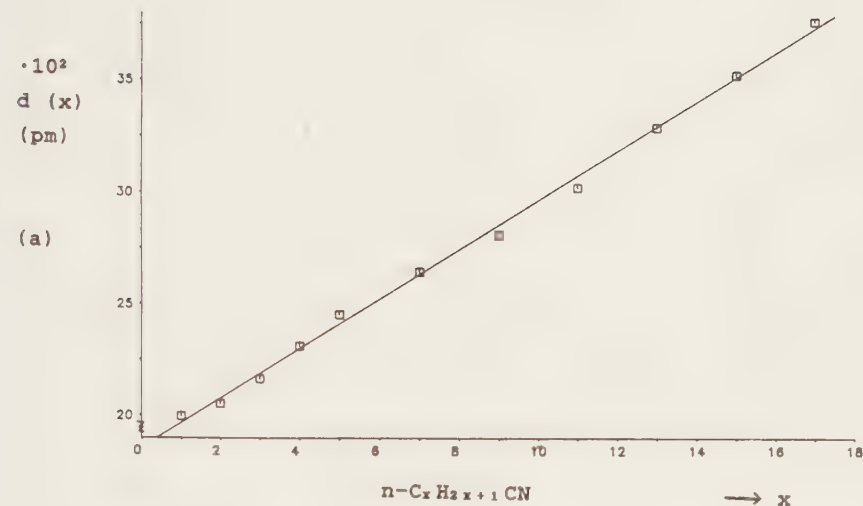


Abb. 73: Schichtabstandszunahme von

$\{Pb[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ {Montmorillonit} mit Zunahme
der Zahl der C-Atome x in der n -Alkylkette der Nitrile
(a): $R = -CH_3$ $a = 111$ pm $b = 1855$ pm $r^2 = 0,9973$
(b): $R = n-C_8H_{17}$ $a = 120$ pm $b = 1965$ pm $r^2 = 0,9985$

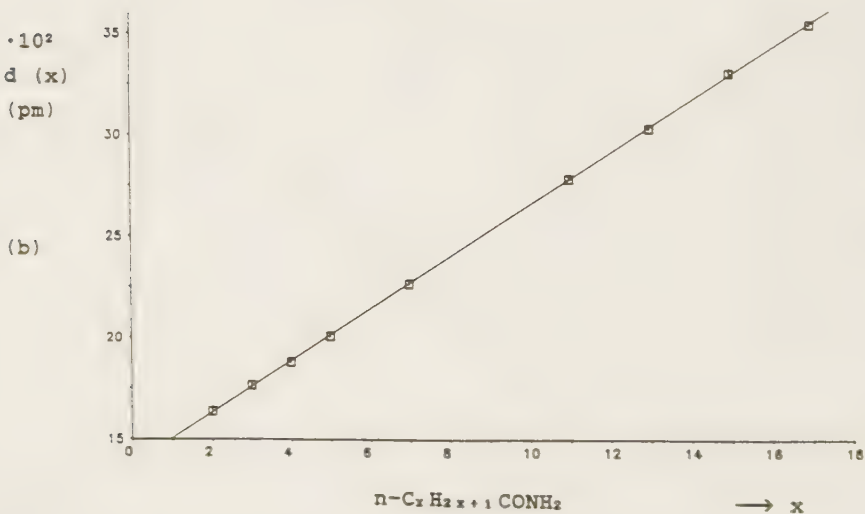
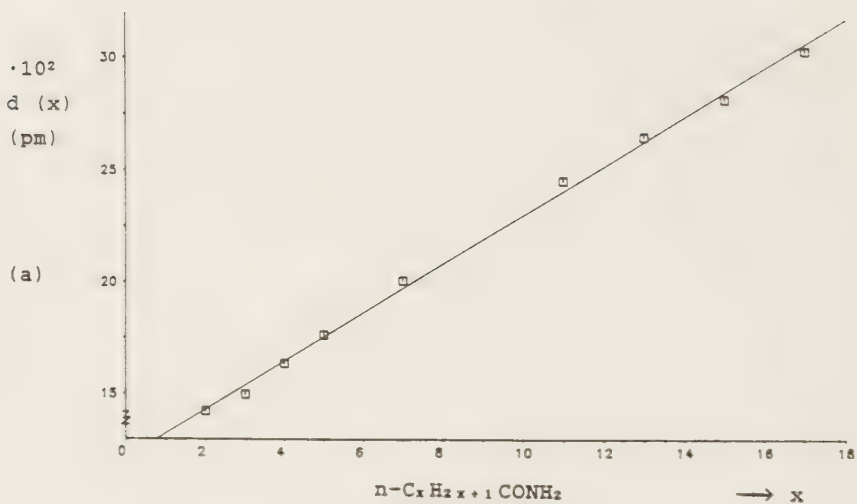


Abb. 74: Schichtabstandszunahme von

$[Pb[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2] \cdot \{Montmorillonit\}$ mit Zunahme
 der Zahl der C-Atome x in der n -Alkylk. der Säureamide
 (a): $R = -CH_3$ $a = 108$ pm $b = 1215$ pm $r^2 = 0,9974$
 (b): $R = n-C_8H_{17}$ $a = 127$ pm $b = 1378$ pm $r^2 = 0,9999$

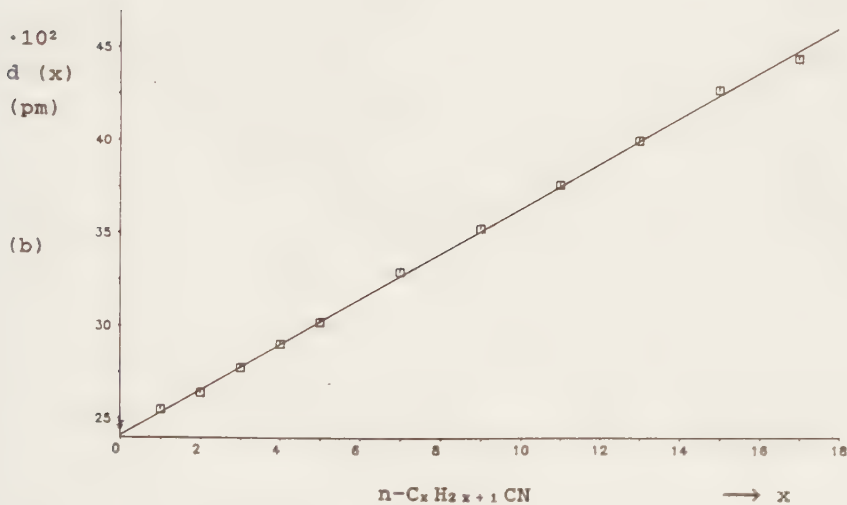
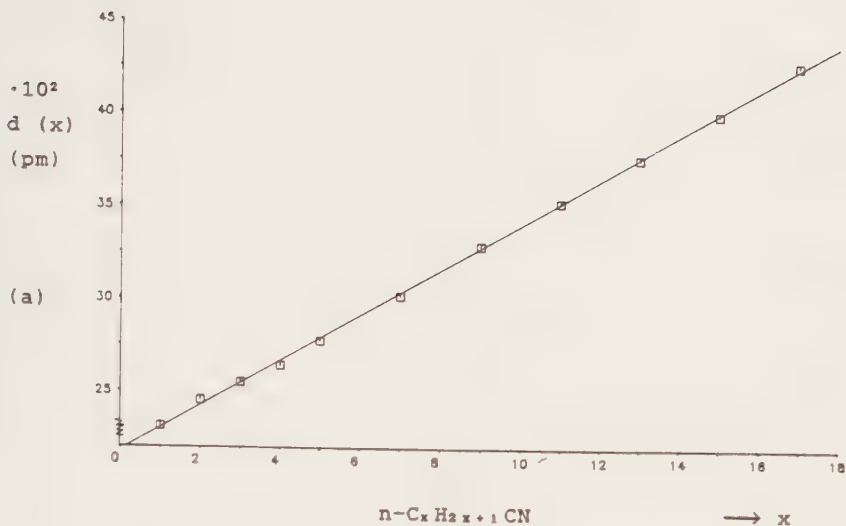


Abb. 75: Schichtabstandszunahme von

$\{Pb[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ {Montmorillonit} mit Zunahme der Zahl der C-Atome x in der n -Alkylkette der Nitrile

(a): $R = n-C_{10}H_{21}$ $a = 123$ pm $b = 2180$ pm $r^2 = 0,9994$

(b): $R = n-C_{12}H_{25}$ $a = 122$ pm $b = 2419$ pm $r^2 = 0,9991$

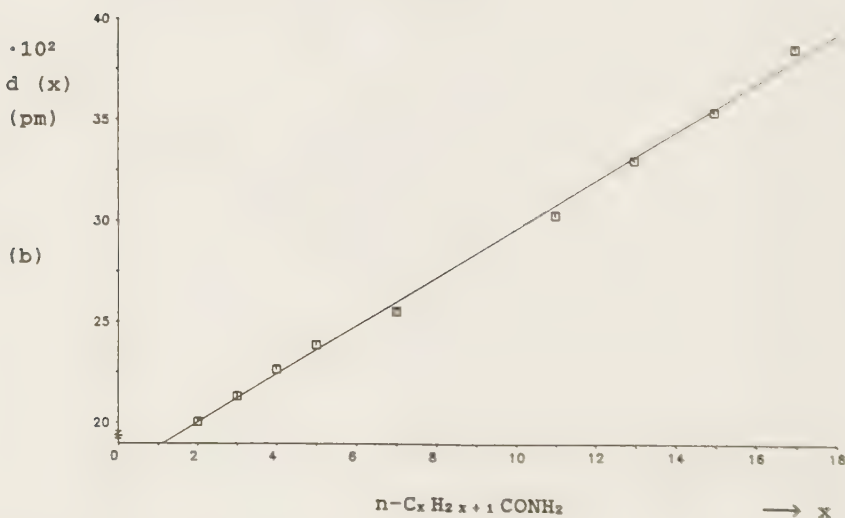
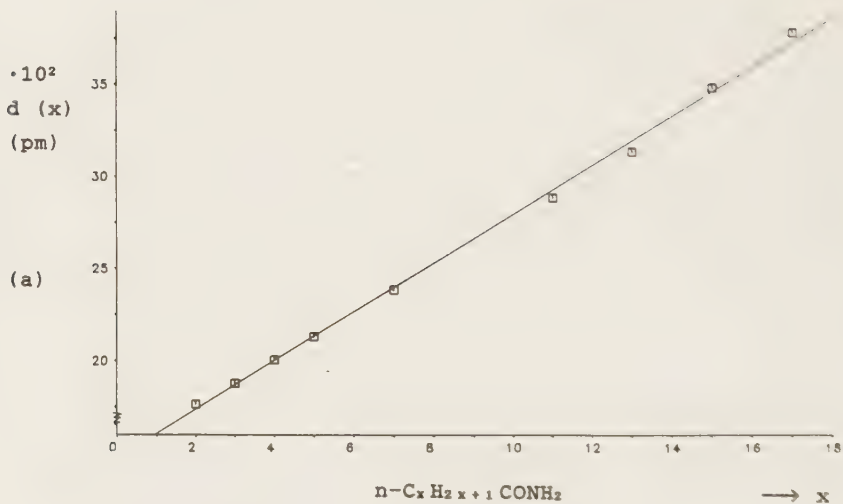


Abb. 76: Schichtabstandszunahme von

$[Pb[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2]$ [Montmorillonit] mit Zunahme
 der Zahl der C-Atome x in der n -Alkylk. der Säureamide
 (a): $R = n-C_{10}H_{21}$ $a = 132$ pm $b = 1474$ pm $r^2 = 0,9978$
 (b): $R = n-C_{12}H_{25}$ $a = 119$ pm $b = 1767$ pm $r^2 = 0,9973$

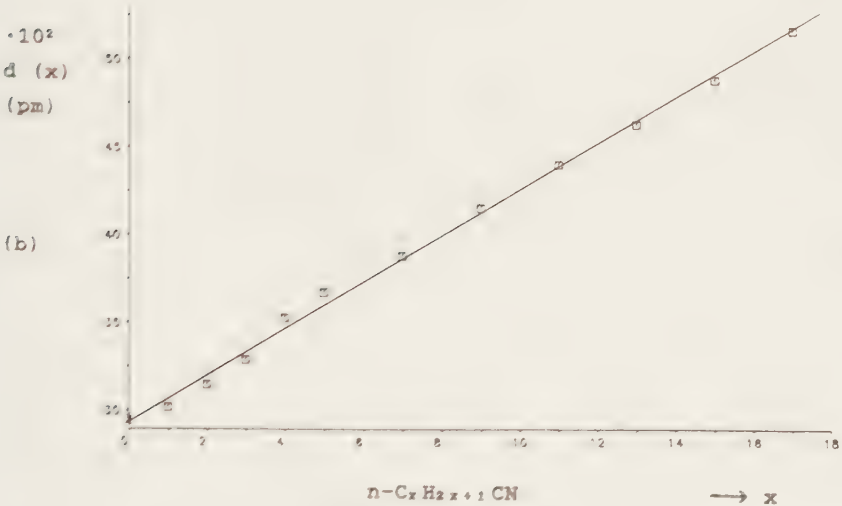
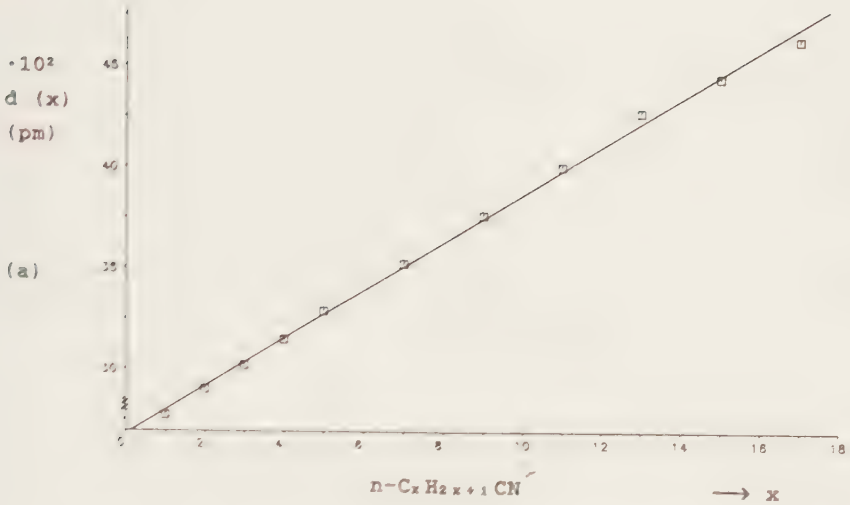


Abb. 77: Schichtabstandszunahme von

$[PB(S-CH_2-CH_2-N(CH_2)_2R)_2]$ (Montmorillonit) mit Zunahme
der Zahl der C-Atome x in der n -Alkylkette der Nitrile
(a): $R = n-C_{14}H_{29}$ $a = 119 \text{ pm}$ $b = 2681 \text{ pm}$ $r^2 = 0,9978$
(b): $R = n-C_{16}H_{33}$ $a = 133 \text{ pm}$ $b = 2938 \text{ pm}$ $r^2 = 0,9964$

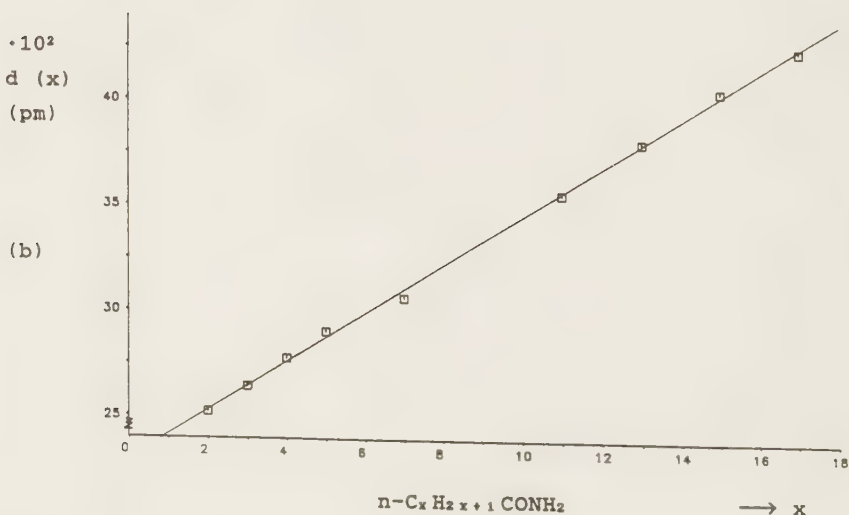
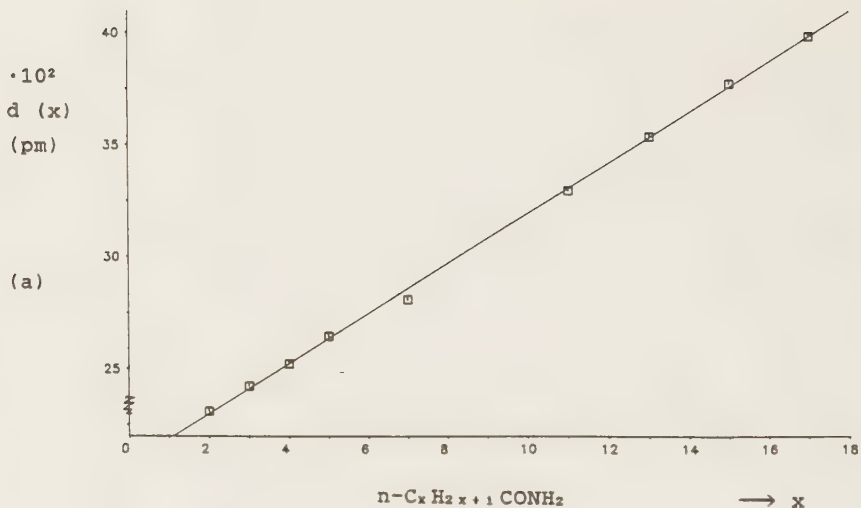


Abb. 78: Schichtabstandszunahme von

$[Pb[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2] \{Montmorillonit\}$ mit Zunahme
 der Zahl der C-Atome x in der n -Alkylk. der Säureamide
 (a): $R = n-C_{14}H_{29}$ $a = 112$ pm $b = 2076$ pm $r^2 = 0,9990$
 (b): $R = n-C_{18}H_{37}$ $a = 115$ pm $b = 2301$ pm $r^2 = 0,9989$

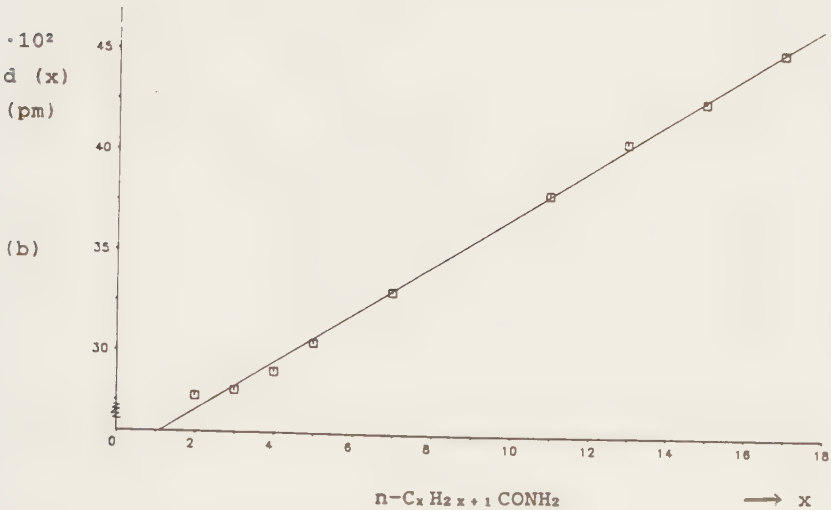
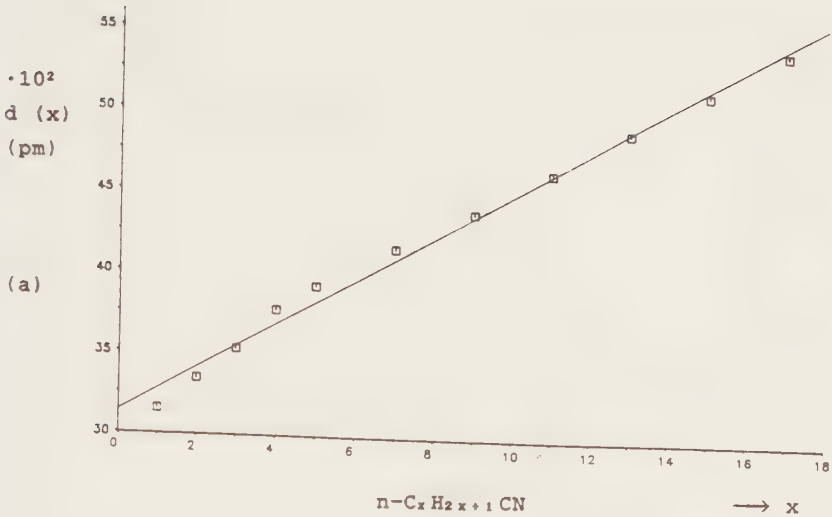


Abb. 79: Schichtabstandszunahme von

$\{Pb[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 C_{18}H_{37}]_2\}$ {Montmorillonit} mit
Zunahme der Zahl der C-Atome x in der n-Alkylkette

(a): der Nitrile a = 136 pm b = 3140 pm $r^2 = 0,9917$

(b): der Säureamide a = 122 pm b = 2464 pm $r^2 = 0,9976$

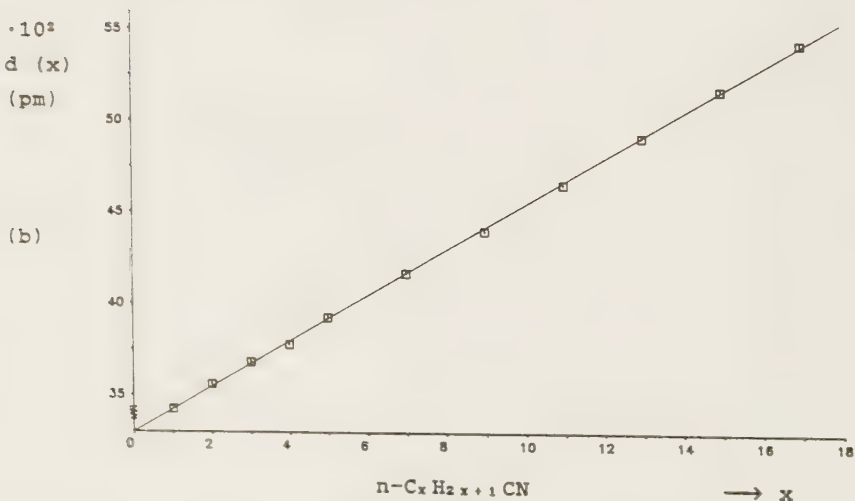
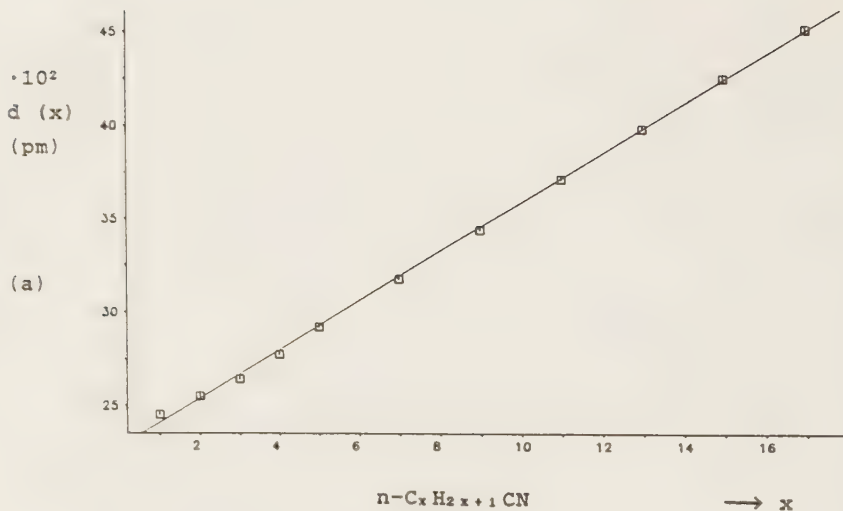


Abb. 80: Schichtabstandszunahme von

$\{Pb[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ {Beidellit} mit Zunahme

der Zahl der C-Atome x in der n -Alkylkette der Nitrile

(a): $R = n-C_{10}H_{21}$ $a = 130$ pm $b = 2278$ pm $r^2 = 0,9992$

(b): $R = n-C_{16}H_{33}$ $a = 124$ pm $b = 3298$ pm $r^2 = 0,9997$

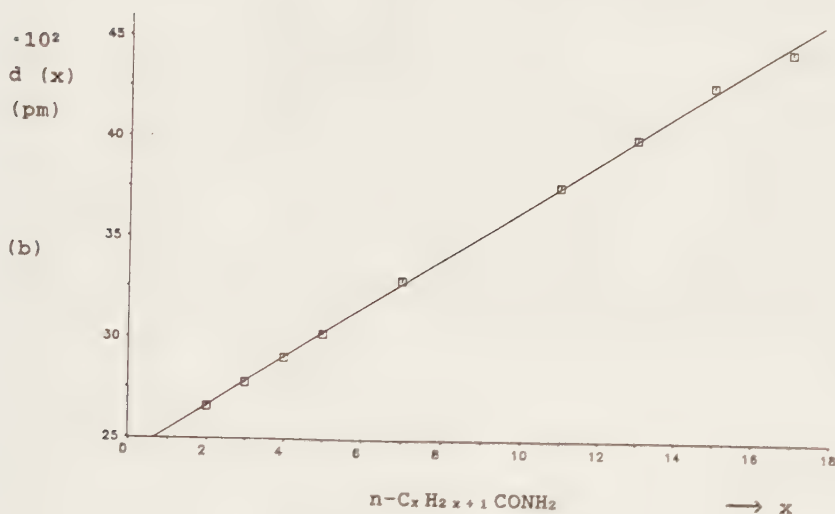
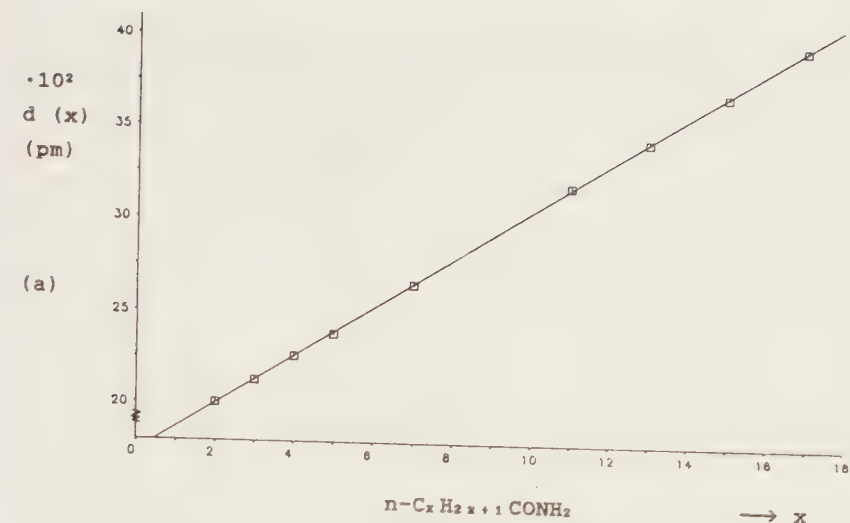


Abb. 81: Schichtabstandszunahme von

$\{Pb[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}$ (Beidellit) mit Zunahme
 der Zahl der C-Atome x in der n -Alkylk. der Säureamide
 (a): $R = n-C_{10}H_{21}$ $a = 131$ pm $b = 1739$ pm $r^2 = 0,9999$
 (b): $R = n-C_{16}H_{33}$ $a = 122$ pm $b = 2419$ pm $r^2 = 0,9991$

Tabelle 91: $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{12}H_{25}]_2\}^{2+}$ -Montmorillonite
 Absorption im Bereich von 800 bis 350 nm; Referenz:
 Na-Montmorillonit; Foliendicke: 5 - 10 μm

*Lsm.	M = Fe		M = Cu		M = Co		M = Ni	
	λ_{max}	E	λ_{max}	E	λ_{max}	E	λ_{max}	E
CH ₃ OH	720	1,10	730	2,30	-		486	4,70
							460	4,66
							420	4,58
DMSO	740	1,60	700	1,50	660	2,47	470	4,70
	680	1,10					450	4,70
							430	4,76
							396	4,48
CH ₃ CN	720	1,16	720	1,40	600	1,40	486	4,72
							450	4,68
							390	4,52
CHCl ₃	720	1,20	720	1,10	670	1,46	480	4,74
					640	1,13	400	4,48
					630	1,08		
					596	0,61		
					480	0,40		
					400	0,42		
Toluol	720	1,30	720	1,10	672	1,40	466	4,70
					640	2,74	420	4,56
					630	2,60		
					592	0,90		
					480	0,40		
					400	0,42		

*Lsm. ist die Flüssigkeit, die zur Suspension der Montmorillonite verwendet und teilweise in die Montmorillonite intercaliert wurde.

Tabelle 92 a: Dichten, Molmassen (Handbook of Chemistry and Physics) und Molekylvolumina der n-Alkanole

n-Alkanol	Dichte (g/cm ³) 20°C	Molmasse	Molekylvolumen V _m (pm ³) 20°C
Methanol	0,7914	32,04	67,2 · 10 ⁶
1-Hexanol	0,8236	102,18	208,6 "
1-Octanol	0,8270	130,23	261,5 "
1-Decanol	0,8297	158,29	316,8 "
1-Dodecanol	0,8309	186,32	372,4 "
1-Tetradecanol	0,8236	214,40	432,3 "
1-Hexadecanol	0,8176	242,45	492,4 "
1-Octadecanol	0,8124	270,50	552,9 "
1-Eicosanol	0,8405	298,56	589,9 "

Tabelle 92 b: Dichten, Molmassen, Molekylvolumina und Schmelz- bzw. Siedepunkte der Nitrile (Handbook of Chemistry and Physics)

Nitril	Dichte (g/cm ³) 20°C	Molmasse	Molekylvolumen V _m (pm ³) 20°C	Sdp. (°C)
Acetonitril	0,7857	41,05	86,8 · 10 ⁶	81,6
Propionitril	0,7818	55,08	117,0 "	97,35
Butyronitril	0,7936	69,11	144,6 "	118,0
Valeriansäure-nitril	0,8008	83,13	172,4 "	141,3
Capronsäure-nitril	0,8051	97,16	200,4 "	163,6
Caprylsäure-nitril	0,8136	125,22	255,6 "	205,2
Caprinsäure-nitril	0,8199	153,27	310,4 "	243
Laurinsäure-nitril	0,8240	181,33	365,4 "	277
Myristinsäure-nitril	0,8281	209,38	419,9 "	226,5 ^{133bpe}
Palmitinsäure-nitril	0,8303	237,43	474,6 "	333 (31*)
Stearinsäure-nitril	0,8325	265,49	529,6 "	362 (41*)

* = Schmp.

Tabelle 93: $[R(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]\{Smectit\}$
getrocknet bei 65°C, HV

R	-Montmorillonit		-Beidellit	
	d (pm)	δd (pm)	d (pm)	δd (pm)
-CH ₃	13,7 · 10 ²	4,6 · 10 ²	-	-
n-C ₈ H ₁₇	13,9 "	4,8 "	19,5 · 10 ²	10,4 · 10 ²
n-C ₁₀ H ₂₁	14,7 "	5,6 "	27,6 "	18,5 "
n-C ₁₂ H ₂₅	19,2 "	10,1 "	28,5 "	19,4 "
n-C ₁₄ H ₂₉	19,2 "	10,1 "	30,5 "	21,4 "
n-C ₁₆ H ₃₃	22,2 "	13,1 "	32,7 "	23,6 "
n-C ₁₈ H ₃₇	24,7 "	15,6 "	36,8 "	27,7 "
n-C ₂₀ H ₄₁	27,6 "	18,5 "	41,1 "	32,0 "
n-C ₂₂ H ₄₅	28,9 "	19,8 "	-	-
n-C ₁₆ H ₃₃ *	36,1 "	27,0 "		
n-C ₁₈ H ₃₇ *	39,3 "	30,2 "		
n-C ₂₀ H ₄₁ *	44,2 "	35,1 "		
n-C ₂₂ H ₄₅ *	44,9 "	35,8 "		

$\delta d = d - d_{\text{silicatschicht}}$ ($d_{\text{silicatschicht}} = 910$ pm)

*: Schichtabstände, wenn zusätzlich zu den austauschfähigen Kationen $\{[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+}$ (Br⁻)₂-Ionenpaare intercaliert sind

Tabelle 94: $[R(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]$ -
Montmorillonite

δd -Werte (pm)

R	n-Alkanol			
	1-Hexanol	1-Octanol	1-Decanol	1-Dodecanol
-CH ₃	0 · 10 ²	0 · 10 ²	0 · 10 ²	0,2 · 10 ²
n-C ₈ H ₁₇	0,1 "	0,8 "	1,1 "	1,3 "
n-C ₁₀ H ₂₁	1,9 "	2,1 "	2,9 "	4,7 "
n-C ₁₂ H ₂₅	14,8 "	15,5 "	20,1 "	28,8 "
n-C ₁₄ H ₂₉	15,4 "	19,2 "	20,6 "	29,9 "
n-C ₁₆ H ₃₃	13,1 "	18,3 "	18,7 "	27,4 "
n-C ₁₈ H ₃₇	12,1 "	19,5 "	21,8 "	27,9 "
n-C ₁₆ H ₃₃ *	2,8 "	6,0 "	8,1 "	13,6 "
n-C ₁₈ H ₃₇ *	4,7 "	9,8 "	12,7 "	14,7 "
n-C ₂₀ H ₄₁ *	9,4 "	11,0 "	14,7 "	14,7 "

*: $\{[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+}$ (Br⁻)₂-Ionenpaare sind zusätzlich zu den austauschfähigen Kationen intercaliert

Fortsetzung von Tabelle 94:

δd -Werte (pm)				
R	1-Tetradecanol	1-Hexadecanol	1-Octadecanol	1-Eicosanol
$n-C_8H_{17}$	1,3 $\cdot 10^2$	3,8 $\cdot 10^2$	4,7 $\cdot 10^2$	6,2 $\cdot 10^2$
$n-C_{10}H_{21}$	33,8 "	34,1 "	34,3 "	35,5 "
$n-C_{12}H_{25}$	30,1 "	30,4 "	31,3 "	31,6 "
$n-C_{14}H_{29}$	35,3 "	35,7 "	36,0 "	37,4 "
$n-C_{16}H_{33}$	36,7 "	41,1 "	43,7 "	45,6 "
$n-C_{18}H_{37}$	37,5 "	42,2 "	46,0 "	47,7 "
$n-C_{16}H_{33}^*$	19,9 "	19,9 "	22,8 "	27,0 "
$n-C_{18}H_{37}^*$	24,8 "	27,7 "	29,8 "	31,4 "
$n-C_{20}H_{41}^*$	22,8 "	23,8 "	26,5 "	29,5 "

*: $[[[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2]^{2+}(Br^-)_2]$ -Ionenpaare sind zusätzlich zu den austauschfähigen Kationen intercaliert

δd = d-Wert der n-Alkanol- $[[[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2]$ Montmorillonite abzüglich des d-Wertes des bei 65°C HV-getrockneten $[[[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2]$ Montmorillonits

Tabelle 95: $[[[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2]$ Beidellite

δd -Werte (pm)				
R	1-Hexanol	n-Alkanol		
		1-Octanol	1-Decanol	1-Dodecanol
$n-C_8H_{17}$	11,5 $\cdot 10^2$	13,4 $\cdot 10^2$	15,8 $\cdot 10^2$	17,3 $\cdot 10^2$
$n-C_{10}H_{21}$	7,7 "	9,8 "	12,6 "	13,3 "
$n-C_{12}H_{25}$	7,7 "	8,9 "	13,6 "	13,8 "
$n-C_{14}H_{29}$	6,3 "	7,9 "	11,6 "	12,6 "
$n-C_{16}H_{33}$	4,1 "	6,0 "	9,3 "	10,4 "
$n-C_{18}H_{37}$	7,8 "	9,7 "	12,3 "	12,3 "
$n-C_{20}H_{41}$	6,7 "	8,0 "	10,0 "	11,5 "

Fortsetzung von Tabelle 95:

 δd -Werte (pm)

R	1-Tetradecanol	1-Hexadecanol	1-Octadecanol	1-Eicosanol
n-C ₈ H ₁₇	17,6 · 10 ²	20,9 · 10 ²	21,2 · 10 ²	26,5 · 10 ²
n-C ₁₀ H ₂₁	16,1 "	14,5 "	14,5 "	21,5 "
n-C ₁₂ H ₂₅	20,6 "	21,7 "	25,0 "	28,1 "
n-C ₁₄ H ₂₉	18,6 "	20,9 "	23,0 "	26,1 "
n-C ₁₆ H ₃₃	16,4 "	18,6 "	26,2 "	29,5 "
n-C ₁₈ H ₃₇	15,2 "	19,1 "	22,1 "	29,1 "
n-C ₂₀ H ₄₁	13,4 "	17,0 "	17,8 "	24,8 "

δd = d-Wert der n-Alkanol- $[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2$ Beidellite
abzüglich des d-Wertes des bei 65°C HV-getrockneten
 $[-S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2$ Beidellits

Tabelle 96: $[HS-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]$ Montmorillonite δd -Werte (pm)

R	1-Hexanol	n-Alkanol		
		1-Octanol	1-Decanol	1-Dodecanol
-CH ₃	2,9 · 10 ²	4,2 · 10 ²	5,9 · 10 ²	6,3 · 10 ²
n-C ₈ H ₁₇	2,7 "	4,1 "	6,2 "	6,7 "
n-C ₁₀ H ₂₁	2,3 "	3,6 "	5,7 "	7,3 "
n-C ₁₂ H ₂₅	3,4 "	5,1 "	6,1 "	11,8 "
n-C ₁₄ H ₂₉	15,9 "	18,0 "	20,1 "	22,8 "
n-C ₁₆ H ₃₃	18,3 "	20,4 "	22,4 "	29,5 "
n-C ₂₀ H ₄₁	18,3 "	21,1 "	23,4 "	27,0 "

δd = d-Wert der n-Alkanol- $[HS-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]$ Montmorillonite
abzüglich des d-Wertes des bei 30°C HV-getrockneten
 $[HS-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]$ Montmorillonits

Tabelle 97: $\{\text{Pb}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_2\}$ Montmorillonite mit H_2O :

R	Pb-Mercaptid-Montmorillonit hergestellt			
	in DMSO	in Methanol	65°C HVgetr.	
	d (pm)			
$\text{n}-\text{C}_8\text{H}_{17}$	23,0 ₀ · 10 ²	16,3 ₆ · 10 ²	14,2 ₄ · 10 ²	
$\text{n}-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	25,5 ₃ "	18,8 ₀ "	16,5 ₁ "	
$\text{n}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	27,7 ₈ "	21,3 ₄ "	19,1 ₂ "	
$\text{n}-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	30,4 ₆ "	23,8 ₈ "	21,7 ₂ "	
$\text{n}-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	32,9 ₆ "	-	24,5 ₄ "	
$\text{n}-\text{C}_{16}\text{H}_{33}^*$	32,9 ₆ "	-	25,5 ₃ "	
$\text{n}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}^*$	35,6 ₂ "	-	26,7 ₇ "	

*: -Beidellit

Tabelle 98: $\{\text{M}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{R}]_2\}$ Montmorillonit-Intercalationskomplexe mit neutralen polaren Molekülen

R	d-Werte (·10 ² pm)					
	DMSO			Propionamid		
	M = Zn	M = Cd	M = Hg	M = Zn	M = Cd	M = Hg
$-\text{CH}_3$	13,7 ₂	14,0 ₅	18,0 ₃	14,2 ₀	14,2 ₅	14,2 ₄
$\text{n}-\text{C}_8\text{H}_{17}$	17,1 ₂	17,1 ₂	18,4 ₀	14,2 ₅	14,2 ₅	16,3 ₈
$\text{n}-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	18,4 ₀	18,4 ₀	18,4 ₈	16,0 ₆	16,0 ₆	17,6 ₇
$\text{n}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	30,6 ₇	30,6 ₇	22,1 ₀	23,2 ₆	23,2 ₆	20,0 ₈
$\text{n}-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	39,0 ₉	39,0 ₉	24,5 ₄	26,0 ₀	25,9 ₉	23,1 ₂
$\text{n}-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	40,1 ₆	40,1 ₆	25,5 ₃	26,4 ₆	26,4 ₅	25,2 ₄
$\text{n}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	-	-	26,8 ₀	-	-	27,7 ₈
$\text{n}-\text{C}_{20}\text{H}_{41}^*$	40,9 ₀	40,9 ₀	-	41,6 ₆	41,6 ₇	-

*: $\{\text{M}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{20}\text{H}_{41}]_2\}^{2+}(\text{Br}^-)_2$ -Ionenpaare sind zusätzlich zu den austauschfähigen Kationen intercaliert

R	d-Werte (·10 ² pm)					
	CH_3OH			1-Dodecanol		
	M = Zn	M = Cd	M = Hg	M = Zn	M = Cd	M = Hg
$-\text{CH}_3$	13,8 ₃	14,0 ₅	13,8 ₀	13,9 ₄	15,7 ₉	14,4 ₉
$\text{n}-\text{C}_8\text{H}_{17}$	14,3 ₅	14,3 ₅	15,0 ₀	17,3 ₂	17,3 ₂	22,1 ₀
$\text{n}-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	14,6 ₃	14,6 ₃	17,3 ₂	19,2 ₀	19,2 ₂	30,2 ₅
$\text{n}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	31,5 ₅	31,5 ₅	21,0 ₃	40,1 ₆	40,1 ₆	32,7 ₃
$\text{n}-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	32,1 ₂	32,1 ₂	23,1 ₂	44,1 ₆	44,1 ₇	32,9 ₆
$\text{n}-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	32,1 ₂	32,1 ₂	25,6 ₄	54,5 ₄	54,5 ₄	36,2 ₀
$\text{n}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	-	-	27,7 ₈	-	-	39,0 ₉
$\text{n}-\text{C}_{20}\text{H}_{41}^*$	42,0 ₈	42,0 ₇	-	58,8 ₈	58,8 ₈	-

*: $\{\text{M}[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{20}\text{H}_{41}]_2\}^{2+}(\text{Br}^-)_2$ -Ionenpaare sind zusätzlich zu den austauschfähigen Kationen intercaliert

Fortsetzung von Tabelle 98:

R	d-Werte ($\cdot 10^2$ pm)					
	Acetonitril			Tetrahydrofuran		
	M = Zn	M = Cd	M = Hg	M = Zn	M = Cd	
-CH ₃	20,3 ₈	20,5 ₄	19,9 ₉	13,8 ₀	13,8 ₀	
n-C ₈ H ₁₇	20,5 ₄	20,5 ₄	20,5 ₅	13,8 ₀	13,8 ₀	
n-C ₁₀ H ₂₁	20,5 ₄	20,5 ₄	23,1 ₂	14,0 ₅	14,0 ₅	
n-C ₁₂ H ₂₅	32,0 ₀	32,0 ₀	25,5 ₃	34,7 ₈	34,7 ₈	
n-C ₁₄ H ₂₉	32,9 ₆	32,9 ₆	27,7 ₇	36,5 ₀	36,5 ₀	
n-C ₁₆ H ₃₃	35,3 ₄	35,3 ₄	30,2 ₅	39,4 ₅	39,4 ₄	
n-C ₁₈ H ₃₇	-	-	31,5 ₅	-	-	
n-C ₂₀ H ₄₁ *	42,4 ₇	42,4 ₇	-	45,0 ₈	45,0 ₇	

*: $[M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{20}H_{41}]_2]^{2+}(Br^-)_2$ -Ionenpaare sind zusätzlich zu den austauschfähigen Kationen intercaliert

R	d-Werte ($\cdot 10^2$ pm)					
	1-Dodecanthiol		1-Hexadecanthiol		1-Octadecanthiol	
	M = Zn	M = Cd	M = Zn		M = Zn	
-CH ₃	13,8 ₀	13,7 ₇	14,2 ₄		14,3 ₀	
n-C ₈ H ₁₇	14,0 ₅	14,0 ₅	14,2 ₅		14,3 ₅	
n-C ₁₀ H ₂₁	14,2 ₅	14,2 ₅	14,4 ₉		14,7 ₅	
n-C ₁₂ H ₂₅	18,7 ₂	18,7 ₂	23,2 ₅		38,7 ₄	
n-C ₁₄ H ₂₉	18,8 ₀	18,8 ₀	40,9 ₀		44,1 ₇	
n-C ₁₆ H ₃₃	26,6 ₁	26,6 ₂	43,3 ₀		49,6 ₃	
n-C ₂₀ H ₄₁ *	40,5 ₂	40,5 ₂	53,2 ₂		58,1 ₂	

*: $[M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{20}H_{41}]_2]^{2+}(Br^-)_2$ -Ionenpaare sind zusätzlich zu den austauschfähigen Kationen intercaliert

Debye-Scherrer-Aufnahmen von $[M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_3]_2]^{2+}(I^-)_2$

I	M = Mn			I	M = Fe		
	4 θ	$\sin^2\theta$	d (pm)		4 θ	$\sin^2\theta$	d (pm)
st	25,0	0,01185	708	st	28,5	0,01538	621
st	31,0	0,01818	571	st	32,5	0,01997	545
sst	36,0	0,02447	493	ss	36,5	0,02515	486
sst	43,5	0,03559	408	st	40,5	0,03090	438
sst	46,0	0,03974	386	m	43,5	0,03559	408
st	52,3	0,05118	341	sst	47,0	0,04147	378
m	57,0	0,06059	313	s	54,4	0,05529	328
m	61,0	0,06918	293				
m	76,0	0,10599	237				

Debye-Scherrer-Aufnahmen von
 $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{12}H_{25}]_2\}^{2+}(Br^-)_2$

M = Cu				M = Zn			
I	4 θ	$\sin^2\theta$	d (pm)	I	4 θ	$\sin^2\theta$	d (pm)
s	13,5	0,00346	1309	st	19,0	0,00686	931
st	20,0	0,00759	884	st	23,0	0,01004	769
st	22,4	0,00952	790	st	25,8	0,01262	686
s	24,0	0,01092	737	st	36,2	0,02474	490
sst	37,5	0,02653	473	sst	37,8	0,02696	469
sst	39,3	0,02912	452	s	40,0	0,03015	440
s	44,0	0,03641	404	ss	41,5	0,03243	428
s	46,0	0,03975	387	s	45,0	0,03806	395
ss	47,0	0,04147	378	m	47,8	0,04287	372
m	52,0	0,05060	342	st	50,0	0,04685	356
				m	51,8	0,05022	344

Debye-Scherrer-Aufnahmen von $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2R]_2\}^{2+}(X^-)_2$

M = Ni R = -CH ₃ X = I ⁻				M = Co R = n-C ₁₄ H ₂₉ X = Br ⁻			
I	4 θ	$\sin^2\theta$	d (pm)	I	4 θ	$\sin^2\theta$	d (pm)
st	14,5	0,00399	1219	m	12,0	0,00274	1473
s	27,0	0,01381	656	s	18,0	0,00616	982
m	36,3	0,02488	489	ss	22,5	0,00961	786
st	43,2	0,03511	411	st	24,0	0,01093	737
m	46,0	0,03975	386	st	36,0	0,02447	493
m	52,2	0,05156	339	sst	37,5	0,02654	473
				st	42,1	0,03337	422
				st	44,0	0,03641	404

Debye-Scherrer-Aufnahmen von
 $\{M[S-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2C_{12}H_{25}]_2\}^{2+}(Br^-)_2$

M = Pb				M = Hg			
I	4 θ	$\sin^2\theta$	d (pm)	I	4 θ	$\sin^2\theta$	d (pm)
st	15,5	0,00456	1141	st	10,5	0,00209	1683
sst	21,3	0,00861	831	m	22,5	0,00961	786
m	39,0	0,02868	455	s	26,0	0,01281	680
m	42,5	0,03399	418	s	37,0	0,02584	479
m	45,5	0,03890	391	s	43,0	0,03479	413
s	49,0	0,04502	363				
st	60,0	0,06699	298				
m	63,5	0,07482	282				
s	70,5	0,09168	255				
s	80,5	0,11838	224				
s	91,5	0,15110	198				

Bei den Intensitätsangaben bedeutet s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark.

Auf allen Röntgenfilmen sind noch eine Reihe schwacher bis sehr schwacher Linien vorhanden. Da die Ausmessung dieser Linien sehr schwierig ist und die daraus ermittelten Werte unsicher sind, wurden sie nicht angegeben.

r^2 = Produkt der Regressionskoeffizienten b_x und b_y :

$$r^2 = b_x \cdot b_y.$$

$$b_x = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} ;$$

$$b_y = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (y_i - \bar{y})^2}$$

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

G. Literaturübersicht

Averill, B. A., Herskovitz, T., Holm, R. H., Ibers, James A.,
J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 3523

Dischinger, G., München, Dissertation 1983

Dohan, J. S., Woodward, G. E., J. Biol. Chem. 129 (1939)

Fakstorp, J., Acta Chemica Scandinavica 10 (1956) 15 - 19

Gilman, H., Plunkett, M. A., Tolman, L., Fulhart, L., Broadbent,
H. S., J. Am. Chem. Soc. 67 (1945) 1846

Hagen, K. S., Reynolds, J. G., Holm, R. J., J. Am. Chem. Soc.
103 (1981) 4054 - 4063

Hall, D. O., Cammack, R., Rao, K. K., Chemie in unserer Zeit 6
(1977) 165 - 175

Handbook of Chemistry and Physics 65th Edition 1975 - 76

Herskovitz, T., Averill, B. A., Holm, R. H., Ibers, J. A.,
Phillips, W. D., Weiher J. F., Proc. Natl. Acad. Sci. 69 (1972)
2437 - 2441

Hill, C. L., Renaud, J., Holm, R. H., Mortenson, L. E., J. Am.
Chem. Soc. 99 (1977) 2549 - 2557

Hofmann, U., Endell, K., Wilm, D., Z. Kristallogr. Mineralog.
Petrogr., Abt. A 86 (1933) 340

Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie Band IX, 4. Aufl.
1955

Jörgensen, S. M., Ztschr. für anorg. Chem. 16 (1898) 194

Kastner, G., München, Diplomarbeit 1985

Lagaly, G., Weiß, A., Kolloid Z. Z. Polymere 237 (1970) 266 -
273

Lagaly, G., Weiß, A., Kolloid Z. Z. Polymere 243 (1971) 48 - 55

Lagaly, G., Weiß, A., Kolloid Z. Z. Polymere 248 (1971) 968 -
978

Lagaly, G., Fitz, S., Weiß, A., Progr. Colloid & Polymer Sci. 57
(1975) 54 - 60

- Lagaly, G., Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 23, S. 311 4. Aufl. 1983, Verlag Chemie, Weinheim
- Lux Hermann, Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse, 7. Auflage, 1979
- Mehra, O. P., Jackson, M. L., Clays, Clay Minerals; Proc. Natl. Conf. Clays, Clay Minerals 7th, Washington 1958, 317 - 27 (1960)
- Merck, E., Darmstadt, Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex
- Meyer, Heinrich, München, Habilitationsschrift 1987
- DePamphilis, B. V., Averill, B. A., Herskovitz, T., L. Que, Jr., Holm, R. H., J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 4 4159 - 4167
- Que, L. Jr., Anglin, J. R., Bobrik, M. A., A. Davison J., Holm, R. H., J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 5 6042 - 6048
- Rinecker, E., München, Dissertation 1982
- Roth, H., Mikrochim. Acta 6 (1958) 7
- Schick, P., München, Dissertation 1982
- Schwarz, G., Umschau 5 (1971) 147-151
- Kun-Chul-Shin, München, Dissertation 1981
- Smith, L., Sjöberg, B., B 69 (1936) 678
- Stackelberg, M.v., Müller, H.R., Z. Elektrochem. 58 (1954) 25
- Tanaka, K., Masanaga, M., Tanaka, T., J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 5448 - 5452
- Tarbell, D. S., Buckley, D. A., Brownlee, P. P., Thomas, R., Todd, J. S., J. Org. Chem. 29 (1964) 3314
- Tsibris, J. C., Woody, R. W., Coord. Chem. Rev. 5 (1970) 417
- Weiß, A., Z. anorg. allg. Chem. 297 (1958) 257 - 286
- Weiß, A., Angew. Chemie 75 (1963) 113 - 122
- Weiß, A., Ullmanns Enzyklopädie d. Techn. Chemie, 3. Aufl. Bd. 17, S. 583 - 597; Urban & Schwarzenberg, München-Berlin-Wien, 1966

LEBENS LAUF

15. 6. 1959 geboren in Ingolstadt als Tochter von Sebastian Beck und seiner Ehefrau Margareta Babette Franziska Beck, geb. Straßer
- 1965 - 1969 Besuch der Grundschule in Ingolstadt
- 1969 - 1971 Besuch der Hauptschule in Ingolstadt
- 1971 - 1975 Besuch der Gnadenthal-Mädchenrealschule
- 1975 - 1976 Besuch der Übergangsklasse an der Salvator-realschule in München
- 1976 - 1979 Besuch des Apiangymnasiums in Ingolstadt
- 1979 Abitur
- WS 1979/80 Beginn des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilians-Universität München
13. 5. 1982 Diplom-Vorprüfung
17. 5. 1984 Diplom-Hauptprüfung
- Juli 1984 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr.
bis Guido Hartmann am Institut für Biochemie
Mai 1985 der Universität in München
- 1985 - 1988 Dissertation unter Anleitung von
Prof. Dr. Dr. h.c. Armin Weiß
- 1985 - 1988 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut
für Anorganische Chemie der Universität
in München

